Über die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte im gasförmigen und flüssigen Zustand

Ein Beitrag zur Kenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeiten

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

am 30. VI. 37. vorgelegt von

Erwin Steurer

aus Kiel

1 9 3 7

Druckerei u. Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Referent: Prof. Dr. K. L. Wolf.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 10. 1937.

Zum Druck genehmigt: 20. 10. 1937.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung.	1
II. Experimenteller Teil.	5
a) Beschreibung der Apparatur und Meßmethodik.	5
b) Bestimmungsgrößen und Fehlerquellen.	6
c) Reinigung der Substanzen.	9
d) Meßergebnisse (s. Anhang S. 45 ff.).	10
e) Heranziehung fremder Meßergebnisse.	11
III. Besprechung der Meßergebnisse.	12
A. a) Wechselwirkung (Assoziation) der Moleküle im gasförmigen Zustand.	12
1) chemisch einheitliche Substanzen	
α) Druckabhängigkeit der Assoziation und Berechnung der Assoziationsfestigkeit.	12
β) Temperaturabhängigkeit der Assoziation.	18
2) Gasmischungen.	20
b) Einfluß von Kraft und Form der Moleküle auf die Packung zur Flüssigkeit.	21
c) der Assoziationszustand polarer Substanzen auf Grund der Ergebnisse von Gasdruckmessungen, kryoskopischen Messungen, Messungen der Orientierungspolarisation und der Mischungswärmen.	24
d) Ergebnisse und Folgerungen aus dem Vergleich kryoskopischer Messungen mit Messungen der Gasdrucke, der Molekularpolarisationen und der Mischungswärmen.	29
B. Dampfdrucke binärer Gemische.	35
a) Allgemeine Zuordnung der Größe des Dampfdrucks zum molekularen Zustand der Flüssigkeit.	35
b) Besprechung verschiedener Mischungstypen	40
1) Mischungen dipolloser Flüssigkeiten.	40
2) Mischungen dipol-dipolloser Flüssigkeiten.	41
α) Einfluß des Mischungspartners	
β) des sterischen Baus	
γ) der Temperatur.	
IV. Schlußbemerkung.	44

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543526_0127

I. Einleitung.

In Mischungen mit dipollosen Lösungsmitteln sind die Alkohole assoziiert, wobei nach Ausweis der Messungen von Mischungswärmen, Molekularpolarisationen und Dichten Art und Grad der Assoziation abhängen von der Natur (Dielektrizitätskonstante, Polarisierbarkeit usw.) des Mischungspartners [1]). Jeder dipollosen Flüssigkeit kann danach, wenn sie mit Alkohol gemischt wird, eine „entassoziierende Kraft" zugeschrieben werden, die z. B. für die unpolaren Flüssigkeiten Benzol, Hexan, Cyclohexan in der genannten Reihenfolge abnimmt; vollständige Entassoziation des Alkohols besteht (bei Zimmertemperatur) erst, wenn auf 1 Alkoholmolekül wenigstens 150 Benzol- oder 500 Hexan- oder 1000 Cyclohexanmoleküle treffen. Diese Ergebnisse ließen erwarten, daß die Alkohole im Gaszustand, wo ein die Assoziation herabsetzendes stoffliches Medium nicht vorhanden ist, bei vergleichbarer Konzentration und Temperatur stärker assoziiert seien als in den genannten flüssigen binären Gemischen. Das bisher bekannte experimentelle Material ließ jedoch eine höhere Wechselwirkung im Gas nicht eindeutig erkennen. Eine noch grundsätzlichere Bedeutung gewann die Frage nach der erhöhten Assoziation der Alkohole im freien Gasraum durch neuere Untersuchungen, die die Gleichheit der molekularen Kraftwirkungen im Gas und in der Flüssigkeit überhaupt in Frage stellten. So hat Billig die Regel aufgestellt, daß Stoffe, die in der Flüssigkeit eine hohe Assoziation aufweisen, im Gaszustand eine geringe Assoziation zeigen sollen und umgekehrt [2]). Es wurde weiter das Vorhandensein merkbarer Dipolwechselwirkung im Gaszustand überhaupt verneint [3]). Alle Wechselwirkungen im Gaszustand wurden auf Dispersionskräfte zurückgeführt, wobei man allerdings organische Moleküle nicht heranziehen

---

1) Wolf, K. L., Z. f. d. ges. Naturw. 2, 297 (1936); Wolf, Frahm und Harms, Z. phys. Ch. (B) 36, 237 (1937).

2) Billig, K., Z. f. angew. Ch. 46, 395 (1933).

3) Schröer, E., Z. phys. Ch. (B) 34, 161 (1936). „Auch bei Dipolgasen wird die van der Waalsche Anziehung nahezu ganz allein vom Dispersionseffekt bestritten."

konnte. Auf der anderen Seite behauptete man für die organischen Säuren Ameisensäure und Essigsäure, daß lediglich Wechselwirkung zwischen den Dipolteilen der Moleküle vorläge[4]). Trotz der scheinbar geglückten formelmäßigen Erfassung des makroskopischen Verhaltens der Gase in Zustandsgleichungen bestand also in grundsätzlichen Fragen ein widerspruchsvolles Bild. Es war daher die Frage nach der Vergleichbarkeit der verschiedenen Aggregatzustände der Materie unter diesem Gesichtspunkt erneut zu stellen; ihre Beantwortung konnte nur auf Grund neuer Messungen und kritischer Sichtung vorhandenen Meßmaterials erfolgen.

Vergleichbarkeit des gasförmigen, flüssigen und festen Zustandes.

Wenn wir einmal ganz allgemein das physikalische und chemische Verhalten der Materie betrachten, so erkennen wir die einem jeden Naturgeschehen zugrunde liegende Erscheinung, daß eine Häufung von zunächst vollkommen frei beweglichen Molekülen mit abnehmender Temperatur einen Übergang von der gasförmigen in die flüssige und schließlich feste Phase zeigt; dabei durchläuft die Materie vom Zustand maximaler Unordnung, als den wir den Grenzfall des idealen Gases bezeichnen können, ansteigende Ordnungszustände — reales Gas, Flüssigkeit (Lösung) — und erreicht (nach Durchlaufen weiterer Ordnungszustände im festen Aggregatzustand wie Abklingen von Oszillations- und Rotationsschwingungen von Molekülen und Molekülteilen und damit verbundenen Gitterumwandlungen) im „idealen" festen Körper den Zustand größter Ordnung.

Die in der kinetischen Gastheorie entwickelte Vorstellung des Moleküls als eines frei beweglichen, nach außen kräftefreien Stoffteilchens allein ist nicht in der Lage, diese Stufenfolge der Ordnungszustände der Materie in dem angedeuteten Sinne verständlich zu machen. Der Grund dafür liegt nicht in der Unzulänglichkeit des formal exakten Gasgesetzes, sondern in der Annahme des vollständig abgesättigten Moleküls, einer Annahme, die exakt bei keinem stofflichen Teilchen erfüllt ist[5]).

Jedes Molekül ist Träger eines bestimmten Kraftfeldes, dessen Art (Pol, Dipol, Quadrupol . . . . Multipol) und Größe von seinem Aufbau und seiner Struktur abhängt. Bei der Wechselwirkung gleich-

[4]) Briegleb, G., Z. phys. Ch. (B) 23, 105 (1933).

[5]) Schon im Aufbau der stofflichen Urzellen ist also die Tendenz zur Ordnung angelegt, der als bewegendes Prinzip die an keinen Stoff gebundene Energie gegenübersteht.

artiger oder verschiedenartiger Moleküle tritt daher eine für jede Substanzart charakteristische Abweichung von dem reinen Stoßmechanismus in Erscheinung, die sich in zunehmendem Maße mit abnehmendem (mittlerem) Abstand und abnehmender Temperatur äußert. Bei dem geringstmöglichen Abstand der Moleküle, bei dem überhaupt noch Verlagerungen der Stoffteilchen möglich sind, wird sich daher folgerichtig die größte Abweichung vom kräftefreien, freibeweglichen Atomhaufen zeigen; infolge der gegenüber dem Gaszustand stark verringerten Molekülabstände besteht in der flüssigen Phase diese bei weitem größte Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte. (Die Stabilitätsfrage der beiden Phasen ist in diesem Zusammenhange nicht zu erörtern.) Es muß sich also bei vorgegebener molekularer Gestalt und zwischenmolekularer Kraftwirkung das Verhalten eines Atom- bezw. Molekülhaufens sowohl in der gasförmigen wie in der flüssigen Phase einheitlich deuten lassen — eine Einbeziehung und Deutung des festen Zustandes wird zwangsläufig folgen müssen — d. h. es besteht grundsätzliche Vergleichbarkeit der verschiedenen Erscheinungsformen der Materie.

Dieser ganz allgemeine Zusammenhang, der schon vor jeder speziellen naturwissenschaftlichen Forschung postuliert wurde und der hier speziell molekularphysikalisch formuliert wurde, hat nicht nur erkenntnistheoretische Bedeutung, sondern weist die bei dieser Untersuchung im Vordergrund stehende Möglichkeit auf, aus Messungen der Abweichung reiner Substanzen vom idealen Grenzgesetz in der gasförmigen Phase ein eindeutiges Bild auch über die Wirkung von Kraft und Form der Moleküle in der flüssigen Phase zu erhalten.

Die Vergleichbarkeit zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand ist auch auf Substanzmischungen — theoretisch können wir beliebig viele Substanzen miteinander vermischen — anwendbar; denn für den Zustand in der Flüssigkeit ist nur die Größe der zwischenmolekularen Kraftwirkung der freibeweglichen Teilchen, die ihrerseits aus aneinander „gelösten", gleichartigen oder verschiedenartigen Molekülen (Übermolekülen) bestehen können, entscheidend. Ist die Wechselwirkung der freibeweglichen Teilchen gering, so werden diese Gemische ein Verhalten zeigen, das dem Gemisch zweier Gase im idealen Zustand entspricht, d. h. es besteht Vergleichbarkeit zwischen Gas und Flüssigkeit über den Begriff der „molekularen Mischung"[6]); werden dagegen, wie im Fall einer „Lösung"[6]), die Kräfte zwischen den beweglichen Teilchen wesentlich, so wird man

[6]) Wolf, K. L., l. c.

als Analogon in der Gasphase die Mischung realer Gase betrachten müssen.

Wie weit tatsächlich an Hand vorliegender Gasmessungen Aussagen gemacht werden können über das Verhältnis der Kraftwirkung zwischen den Molekülen der verschiedenen Substanzen im Gas und in der Flüssigkeit und wie unter diesem Gesichtspunkt auch die bisher hinsichtlich ihrer Auswertbarkeit recht skeptisch betrachteten Messungen der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen neue Aufschlüsse über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten zu geben vermögen, soll in vorliegender Arbeit gezeigt werden.

Die Aufgabe der Untersuchung kann dabei nicht darin bestehen, die Wissenschaft um eine neue, manchen Einzelfällen vielleicht besser angepaßte Formel zu bereichern, sondern Aufgabe muß es sein, Abweichungen von einem einmal festgelegten Bezugspunkt (Zustand maximaler Unordnung, ideales Verhalten des Stoffes) festzustellen und diese entsprechend der individuellen Eigenart jedes „molekularen Gemenges" für jeden speziellen Fall[7]) molekular anschaulich zu diskutieren. —

Im 2. Teil der Arbeit soll gezeigt werden, daß eine unmittelbare Funktion der flüssigen Phase, der Dampfdruck molekularer Gemenge, durch Vergleich mit den aus Dichten und Mischungswärmen geschaffenen Vorstellungen über Zusammenlagerung und Bindefestigkeit der Moleküle widerspruchsfrei deutbar ist[8]).

---

[7]) Daß der Versuch einer formelmäßigen Darstellung des Verhaltens der Substanzen im Gaszustand einigermaßen geglückt, für die flüssige Phase hingegen weitgehend fehlgeschlagen ist, liegt an den im Gas im Verhältnis zur Flüssigkeit kleinen Abweichungen vom Grenzfall des idealen Zustandes, so daß die Besonderheit jeder Substanz naturgemäß weniger zum Ausdruck kommen kann. Vgl. dazu Wohl, Z. phys. Ch. (B) 2, 77 (1929).

[8]) vgl. dazu Schmidt, G. C., Z. phys. Ch. (A) 121, 251, (1926). Schmidt verneint eine Beziehung zwischen Dampfdrucken, Dichten und Mischungswärmen binärer Gemische.

II. Experimenteller Teil.

Entsprechend der Zielsetzung der Arbeit war die experimentelle Aufgabe die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen einiger im hiesigen Institut in der flüssigen Phase untersuchter Substanzen im Zustand des ungesättigten Dampfes vergleichbarer Temperatur sowie die Messung von Dampfdrucken binärer Gemische, die zu einem unmittelbaren Vergleich mit schon vorhandenen Messungen von Mischungswärmen, Molekularpolarisationen und Dichten der nämlichen flüssigen Gemische dienen sollen [1]). Zur Erweiterung der Diskussion über Gefrierpunktsmessungen wurden außerdem einige Bestimmungen mit dem gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierapparat ausgeführt. Die Dampfdruckmessungen wurden durch die Messung zweier Siedekurven ergänzt.

a) Apparatur.

Zur Messung der Druckabweichung vom Zustand des idealen Gases wurde die Vakuummethode verwandt, bei der eine bekannte Menge Substanz in ein evakuiertes Gefäß hineingebracht und der resultierende Gasdruck gemessen wird. Der Aufbau der Apparatur ist in der Abb. 1 schematisch dargestellt.

Da für die vergleichende Untersuchung nur Dämpfe von bei Zimmertemperatur flüssigen Substanzen zu untersuchen waren, war die Gasmenge einer Komponente in Form einer wägbaren, äquivalenten Menge Flüssigkeit leicht bestimmbar. Die Substanz wurde in abgewogener Menge in eine Glaskugel eingeschmolzen und in den seitlichen Ansatz (B) des evakuierten Gefäßes (A) hineingebracht. Durch magnetisch auszulösendes Herabfallen eines in Glas eingehüllten Eisenkernes (J) wurde die Glaskugel, die auf einigen Glasspornen lag (s. Abb. 1 a) zertrümmert, so daß die Flüssigkeit verdampfen konnte. Zur Untersuchung von Dampfgemischen war ein Vorratsgefäß (C) vorgesehen, aus dem eine bestimmte Substanzmenge in das Gefäß (A) überdestilliert werden konnte.

[1]) Diss. Hennings u. Pahlke Kiel, 1935, Diss. Harms u. Frahm, Würzburg, 1937. — Zusammenfassend: Wolf, Frahm, Harms, Z. phys. Ch. (B) 36, 137 (1937).

Die Druckmessung wurde in Kompensationsschaltung ausgeführt, was eine Reihe rein praktischer Vorteile wie Konstanthaltung des Volumens des Gasraumes bei Druckänderung und gute Ablesemöglichkeit (Gefäß wie Kompensationsmanometer befanden sich in einem Thermostaten) sowie eine geringe Korrektur bei Umrechnung der Quecksilbersäule des Außenmanometers (D) auf 0° C im Gefolge hatte. Reichliche Verwendung von Verbindungsschliffen brachte infolge der leichten Auswechselbarkeit aller zu säubernden oder zu ersetzenden Einzelteile leichte Handhabung und vielseitige Verwendungsmöglichkeit mit sich. So war es bei der vorliegenden Untersuchung z. B. ohne weiteres möglich, durch Auswechslung des bei den Gasmessungen verwandten 1 Lt. Kolbens gegen einen kleineren Kolben ohne seitlichen Ansatz mit etwa 25 cm^3 Inhalt Dampfdruckmessungen binärer Gemische auszuführen.

Da die Gase nirgends mit Hahnfett in Berührung kommen durften, wurde bei unseren Messungen für sämtliche Schliffe und Hähne Quecksilberdichtung angewandt[2]). Bei der vor jeder Messung vorgenommenen $1^1/_2$—2 stündigen Evakuierung des Gasraumes mit einer 2-stufigen Hg-Diffusionspumpe wurde ein mit dem Mac Leod-Manometer gemessenes Vakuum von 10^{-5} mm erreicht.

b) Bestimmungsgrößen und Fehlerquellen.

Zur angestrebten Berechnung der Abweichung vom idealen Gaszustand, d. h. etwa der Bestimmung des scheinbaren Molekulargewichtes:

$$(1) \qquad M' = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}$$

oder des Bruchteiles der zu Doppelmolekülen assoziierten Einermoleküle[3]):

$$(2) \qquad \alpha' = \frac{(2\,p_{theor.} - p_{gem.})}{p_{theor.}}$$

war die Bestimmung von 4 Größen erforderlich, nämlich 1. der eingewogenen Masse m, 2. des Volumens V, 3. der Temperatur T und

---

[2]) Als Hähne wurden die bewährten Stockschen Quecksilberventile benutzt. Ein Durchdrücken des Thermostatenwassers durch die Quecksilberschliffe, wie es frühere Beobachter gelegentlich einmal festgestellt haben, trat nicht ein.

[3]) Die Größe $100\alpha'$ gibt unmittelbar an, wieviel Prozent Einer zu Zweiern zusammengelagert sind. Der Druck $p_{theor.}$ wird aus der Einwaage m, dem Volum V und dem „theoretischen" Molekulargewicht M des nichtassoziierten Stoffes gemäß der idealen Gasgleichung berechnet.

4. des Drucks p; für die Messung des Dampfdrucks war nur die Bestimmung von Druck und Temperatur erforderlich.

Die Wägung der Substanzen wurde mit einer auf $^1/_{10}$ mg genau wiegenden Dämpfungswaage vorgenommen. Das ergibt bei den eingewogenen Mengen von 0,3—1,3 g Substanz einen Fehler von $^1/_2$—$^1/_{10}$ ‰.

Da die Größe der Glaskugeln, die ca. 24 Stunden unter Vakuum mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurden, infolge des vorgegebenen Abstandes der Glassporne des Ansatzes (B) (s. Abb. 1a) eine untere Grenze nicht unterschreiten durfte, war es bei kleinen Einwagen notwendig, etwas Substanz aus der zunächst vollkommen gefüllten Glaskugel (erreicht durch wiederholtes Abpumpen mit einer Chemikerpumpe) durch Erwärmen herauszutreiben [4]). Die dünne, lang ausgezogene Spitze der Glaskugeln wurde im Augenblick des Zurücksteigens der Flüssigkeit zugeschmolzen, was einen — allerdings verschwindend kleinen — Lufteinschluß bedingte.

Die Volumeichung des Gefäßes A wurde durch Auswägung des etwa 1 Ltr. großen Kolbens mit 2 Stunden lang ausgekochtem destilliertem Wasser ausgeführt und in größeren Zeitabständen wiederholt. Die Wägung ergab bei Raumtemperaturen von 18°, 19° und 20° C in allen Fällen ein Gewicht von 1050,0—1050,2 g. Die Umrechnung der Wägung auf das zugehörige Volumen des Glasgefäßes bei 18° [5]) ergab einen Inhalt von 1052,6—1053,0 cm³; das Volumen ist also auf ± $^2/_{10}$ cm³ genau bestimmt. Das Volumen der Kreuzstücke (zum großen Teil Kapillarstücke) betrug ungefähr 30 cm³ [6]); es konnte durch Auswiegen mit Quecksilber (spez. Gew. 13,55) mit erheblich größerer Genauigkeit bestimmt werden, so daß der Fehler dieser Volumenbestimmung gegenüber dem Fehler in der Eichung des 1 Literkolbens vernachlässigbar ist. Die Ausdehnung des Kolbens wurde berechnet unter Zugrundelegung eines kubischen Ausdehnungskoeffizienten für das verwandte Thüringer Geräteglas von $^1/_{40\,000}$. Das ergab in dem untersuchten Temperaturbereich von 15—50° recht kleine Korrekturen, bei der höchsten Meßtemperatur eine Volumkorrektur von 0,85 cm³, was erst 1% des Gesamtvolumens ausmacht.

---

[4]) Das mißlang hin und wieder, da die Ablösung der Flüssigkeit von der Glaswand sich beim Erhitzen manchmal stark verzögerte und die dadurch eingetretene Überhitzung ein plötzliches Herausschießen der Flüssigkeit verursachte.

[5]) s. Kohlrausch, F., Lehrb. d. prakt. Phys. 15. Aufl. Leipzig 1927, S. 785, Tab. 4. In der Tabelle ist das Volumen V eines Glasgefäßes bei 18° angegeben, dessen Wasserinhalt bei t° mit Messinggewichten vom spez. Gew. 0,00120 gewogen, 1g beträgt. Durch Multiplikation des ermittelten Gewichts von 1050 g mit dem der Tabelle entnommenen Umrechnungsfaktor wird das zugehörige Volumen zu ca. 1052,8 cm³ errechnet.

[6]) Es variierte etwas, da verschiedentlich Einzelteile ausgewechselt wurden.

Die Volumbestimmung ist also insgesamt bei Ansetzung eines maximalen Fehlers von 0,4 cm^3 auf 0,4 ‰ genau.

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung war durch die Ablesegenauigkeit eines $^1/_{10}$ Gradthermometers, das an ein von der PTR geeichtes Thermometer angeschlossen war, gegeben zu $\pm$ $^1/_{100}{}^0$, was einen Fehler von 0,1 ‰ bedingt. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten selbst wurde durch Kontrolle mit einem Beckmannthermometer bei 30° zu $^5/_{1000}{}^0$, bei 50° zu $^1/_{100}{}^0$ bestimmt.

Die Druckablesung — abgelesen wurden die Kuppen der Quecksilbermenisken — erreichte in Kiel bei einem Kathetometer mit $^1/_{100}$ mm Ablesung etwa 0,03 mm, in Würzburg mit einem Kathetometer mit $^1/_{20}$ mm Teilung [7]) etwa dieselbe Genauigkeit, da die Führung des Schlittens und die Teilung der Skala sehr gut war. Die jeweils herrschende Zimmertemperatur wurde durch ein am Manometer hängendes Gradthermometer gemessen. Die Reproduzierbarkeit jeder Gasdruckmessung wurde durch Aufheizung von Zimmertemperatur auf 50° und Wiederabkühlung durch Messung entsprechender Dampfdruckpunkte geprüft. Eine Korrektur für den sog. toten Raum war bei den Gasmessungen nicht erforderlich, da das gesamte Volumen sich auf gleicher definierter Temperatur befand. Der Fehler der Druckbestimmung wäre danach in dem überstrichenen Druckbereich von 40—450 mm auf 1—0,1 ‰ zu schätzen. — Wenn wir alle Fehler addieren, so würde sich ein (maximaler) Fehler von 2 ‰ ergeben. Diese Fehlergrenze ergibt eine für unsere Untersuchungen hinreichende Meßgenauigkeit.

Auf 2 mögliche Fehlerquellen, die einen größeren Fehler bedingen könnten, muß noch näher eingegangen werden, nämlich 1. auf die Entgasung, 2. auf den Einfluß einer Adsorption der verdampften Substanz an der Glaswand.

Zu 1.

6-stündiges Erhitzen des evakuierten Gefäßes auf 48° ergab einen Druck von weniger als 0,05 mm. Da eine Erhitzung bei den Messungen höchstens etwa 1 Stunde lang erfolgte, so fällt eine solche Entgasung praktisch nicht ins Gewicht.

Zu 2.

Größer könnte der Adsorptionseffekt sein; so haben Drucker und Ullmann [8]) 1910 Adsorptionsversuche durch Hereinbringen verschiedener Mengen Glaswolle in evakuierte Gefäße angestellt und daraus den Schluß auf Verfälschung von Gasmessungen dieser Art durch Adsorption gezogen. Gegen diese Beweisführung ist folgendes zu sagen:

1) Durch Hereinbringen eines Adsorptionsmittels wie Glaswolle mit seiner

[7]) Hrn. Prof. Harms möchte ich herzlich danken für die frdl. Überlassung dieses Kathetometers.

[8]) Drucker, K. u. Ullmann, G., Z. phys. Ch. (A) 74, 567 (1910).

rauhen Oberfläche wird der Effekt erst hervorgrufen, da die Adsorption sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der adsorbierenden Substanz abhängig ist und bei rauherer Oberfläche erleichtert wird.

2) Versuche von Fenton und Garner [9]) an Essigsäure sowie besonders von Coolidge [10]) an Ameisensäure zeigen, daß die Adsorption oberhalb 40^0 für diese Stoffe vernachlässigbar ist. Coolidge stellte dies fest durch Variation der Glasoberfläche mit Hilfe verschieden großer Kolben — 500 cm^3 und 5 l —; oberhalb einer Temperatur von 40^0 zeigte sich dabei Übereinstimmung in dem gemessenen Molekulargewicht bei beiden Kolben bis auf die 2. Stelle nach dem Komma, was etwa der Genauigkeit meiner Messungen entspricht. Bei den hier untersuchten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen ist eine Adsorption, soweit sie überhaupt auftreten sollte, noch weniger stark ausgeprägt als bei den gerade genannten Säuren.

3) Ein Vergleich der Versuche von Ameisensäure nach der Vakuummethode mit Messungen am Sättigungspunkt mit Hilfe der Überführungsmethode [11]) zeigt Übereinstimmung.

4) Ein Vergleich der Versuche an Äthanol von Ramsey und Steele [12]) und von Mass [13]), die bei Volumina von 200 bzw. 1000 cm^3 gearbeitet haben, zeigt befriedigende Übereinstimmung [14]).

5) Versuche von Mass an Äther bei 125^0 und Wasser bei 100^0 zeigen, daß bei einer Genauigkeit bis auf 2 Dezimalen nach dem Komma der Adsorptionseffekt zu vernachlässigen ist, falls ein Gefäßvolumen von mindestens 1 lt. benutzt wird.

6) Schließlich zeigen meine eigenen Messungen an den Alkoholen selbst, in welchem Gebiet der Adsorptionseinfluß wesentlich wird. In der Nähe des Kondenspunktes stellen wir ein starkes Abfallen der Gaskurve zur Dampfdruckkurve hin fest, ein Abfallen, daß z. B. bei den Kohlenwasserstoffen vollkommen fehlt und das in der Tat einer Adsorption an der Glaswand zugeschrieben werden kann. —

Der Fehler in der Druckangabe bei den Dampfdruckmessungen ist infolge nicht zu vermeidenden Lufteinschlusses auf 0,1—0,4 mm zu veranschlagen. Ein Vergleich der Dampfdruckwerte reiner Komponenten mit denen anderer Beobachter zeigt Übereinstimmung innerhalb dieser Fehlergrenzen.

c) Reinigung der Substanzen.

Fast alle zur Untersuchung gelangten Flüssigkeiten wurden von Kahlbaum oder Merck in der reinst erhältlichen Form bezogen und durch Fraktionieren weiter gereinigt. Die gleichen Fraktionen wurden im Rahmen anderer Untersuchungen [15]) unseres Laboratoriums

[9]) Fenton, M. u. Garner, W. E., J. chem. Soc. I, 694, (1930).

[10]) Coolidge, A. S., J. chem. Soc. 50, 2166 (1928).

[11]) Wrewsky, M. S. u. Glagoleva, A. A., Z. phys. Ch. (A) 133, 370 (1930). Die Assoziationswerte aus der Vakuummethode wurden geradlinig extrapoliert bis zum Kondenspunkt.

[12]) Ramsay, W. u. Steele, B. D., Z. phys. Ch. (A) 44, 248 (1908).

[13]) Russel, J. u. Mass, O., Can. J. Res. Oktober 1931.

[14]) Ein wesentlicher Fehler in der Temperaturbestimmung bei Ramsay u. Steele, wie Drucker u. Ullmann vermuten, kann also nicht vorliegen.

[15]) Diss. Frahm, H., u. Harms, H., Würzburg 1937.

zur Messung von Mischungswärmen und Dichten benutzt. Die Alkohole wurden nach der Aluminiumamalgammethode von Walden [16]) von Wasser befreit, nach dem Abdestillieren vom Amalgam über Sulfanilsäure fraktioniert und nach der Titrationsmethode von Fischer [17]) auf Wasserfreiheit geprüft. Hexan, Benzol und Cyclohexan wurden nach bereits früher erprobten Methoden gereinigt [18]). Eine 1 % übersteigende Verunreinigung des Cyclohexans durch Benzol, die durch Messung der Ultraviolettabsorption quantitativ bestimmt werden konnte, wurde durch Nitrieren beseitigt. Das verwandte n-Hexan wurde nach mehrfachem Behandeln mit 7%igem Oleum über Natrium destilliert. Schwefelkohlenstoff wurde von Ceresin [19]) und dann in gleicher Weise wie Tetrachlorkohlenstoff und Aceton von Calciumchlorid abdestilliert. Eine Probe vorher über Kaliumpermanganat fraktionierten Acetons zeigte kein unterschiedliches Verhalten gegenüber dem lediglich über Calciumchlorid destillierten Aceton. Dioxan wurde mehrfach mit Calciumoxyd behandelt und 2 mal von Natrium abdestilliert.

d) Meßergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in den der Arbeit beigegebenen Tabellen zusammengestellt.

In den Tabellen und im Text werden die folgenden Bezeichnungen verwandt:

für die Gasdruckmessungen:

m	Gewicht des Gases in g (gewogen als Flüssigkeit in der Glaskugel)
t	Temperatur in ^{0}C
p	Gasdruck in mm Hg
V	Volumen in cm^3
R	Gaskonstante (= 62377 mm × cm^3)
M′	scheinbares Molekulargewicht (Berechnung s. S. 6)
α'	Bruchteil der zu Doppelmolekülen assoziierten Einermoleküle (s. Gl (2) S. 6)

für die Dampfdruckmessungen:

c	Molenbruch
π	Dampfdruck in mm Hg
π_{12}	theoretischer Mischungsdruck in mm
$\Delta\pi$	Abweichung von der Mischungsregel in mm
$\Delta\pi_0$	reduzierte (prozentuale) Abweichung (Berechnung s. S. 38)
$\Delta\Pi_0$	reduzierte Abweichung pro Mol

[16]) Walden, P., Z. phys. Ch. 114, 281 (1925).
[17]) Fischer, K., Z. f. angew. Ch. 48, 294 (1935).
[18]) Herold, W. und Wolf, K. L., Z. phys. Ch. (B) 12, 165 (1931).
[19]) Mc. Keloy, E. C. u. Simpson, D. H., J. Am. chem. Soc. 44, 105 (1922).

für die kryoskopischen Messungen:		für die Siedekurven:	
c	Molenbruch	c	Molenbruch
m	Gewicht d. gelösten Substanz	t_s	Siedetemperatur.
m_L	Gewicht des Lösungsmittels		
T	gemessene Gefrierpunktserniedrigung		
E	molekulare Gefrierpunktserniedrigung		
f	Assoziationsfaktor $\left(f = \frac{M'}{M}\right)$		

e) Heranziehung fremder Messungen.

Zur Besprechung der Meßergebnisse werden neben den eigenen Messungen die Messungen von Fenton und Garner [20]) an den organischen Säuren, die Messungen von Mass und Mitarb. an den Alkoholen und an Diäthyläther [20]) sowie die Messungen von Ramsay und Steele [20]) an einigen dipollosen organischen Dämpfen herangezogen. Der Auswertung der Ramsay-Steeleschen Messung kommt eine erhöhte Bedeutung zu, weil die Eigenart der Abweichungen vom idealen Gaszustand bei endlichen Drucken von den Beobachtern selbst überhaupt nicht beachtet wurde, da sie nur für die auf den Nulldruck extrapolierten Werte Interesse zeigten [21]). Die Messungen von Ramsay und Steele lassen sich, soweit sie an dipollosen Gasen ausgeführt wurden, durchaus in die hier angestrebte Untersuchung einreihen, da die Bedeutung des Adsorptionseffektes bei Vakuummessungen auf Grund der Drucker-Ullmannschen Arbeit (s. o.) stark überschätzt wurde. Allerdings sind die von Ramsay und Steele auf den Nulldruck extrapolierten Abweichungen vom theoretischen Molekulargewicht falsch, aber nicht, wie Drucker-Ullmann meinen, weil der Adsorptionseffekt eine Abweichung vortäuscht, sondern weil den Autoren der bei niedrigen Drucken (ca. 100 mm) einsetzende stärkere Abfall der Abweichung entgangen ist, eine lineare Extrapolation von höheren Drucken also nicht erlaubt ist.

---

[20]) Fenton u. Garner, Mass u. Mitarb., Ramsay u. Steele, l. c.

[21]) Ramsay u. Steele: „Unsere Untersuchungen zeigen, daß die für den Nulldruck berechneten Dichten nicht ihren Molekulargewichten proportional sind, wenn diese aus den Atomgewichten der sie zusammensetzenden Elemente abgeleitet werden."

III. Besprechung der Meßergebnisse:

a) Wechselwirkung (Assoziation) der Moleküle im gasförmigen Zustand.

Bei der folgenden Besprechung der Meßergebnisse werden zwei verschiedene Arten der Auftragung der Druckmessung, die beide ein anschauliches Bild des spezifischen Verhaltens der Gase vermitteln, zu Grunde gelegt, nämlich einmal die Auftragung der aus der Messung folgenden Assoziationsstärke gegen den Druck, einmal gegen die Temperatur.

1) Druckabhängigkeit.

Aufgetragen wurde hier die nach Gl. (2) errechnete Assoziation als Funktion des (gemäß der Avogadroschen Hypothese bezw. dem idealen Gasgesetz zu erwartenden) theoretischen Drucks; die vielfach übliche Auftragung der Assoziation gegen den gemessenen Druck [1]) setzt die Vergleichbarkeit mit der Assoziation im flüssigen Zustand herab, da in der flüssigen Phase immer die theoretische Konzentration eingesetzt wird. Das Entscheidende für die allgemeine Vergleichbarkeit verschiedener Zustände ist immer die Festlegung eines einheitlichen Bezugspunktes, der in diesem Fall die theoretische Konzentration ist.

Die Betrachtung der Druckabhängigkeit der Assoziation ergibt in allen Fällen eine mit zunehmendem Druck ansteigende Abweichung vom idealen Zustand; dabei zeigt sich, daß in einem bestimmten, von der Substanz in spezifischer Weise abhängigen Druckbereich bei kleinen Konzentrationen ideales Verhalten des Stoffes vorliegt. (s. Tab. 1 a).

Tabelle 1 a.

Abweichungsfreies Druckintervall Δp von 0 mm bis zum Beginn der Assoziation in mm.

$t = 50^0$ Substanz	Δp	Substanz	Δp
Essigsäure, Ameisensäure	ca. 5	Aceton [2])	160—180
Stickstoffdioxyd	10	Diäthyläther	140—160
Blausäure	80 (?)	Cyclohexan	100
Methanol	90	Hexan	100
Äthanol	80	Benzol	120
Tertiärbutanol	100	Fluorwasserstoff	100

[1]) Vgl. z. B. Fredenhagen, (Mess. an HF) Z. f. anorg. Ch. 218. 161 (1934).
[2]) Der p-Wert wurde aus der (M'-, p)-Kurve extrapoliert, da sich Aceton bei Drucken unterhalb 200 mm zersetzt (s. Abb. 3).

Die Größe dieses Intervalls [3]) kann zur ungefähren Abschätzung der Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte dienen. Wir entnehmen den in Tab. 1 a zusammengestellten Befunden — und das erscheint uns besonders bemerkenswert — daß für alle angeführten organischen Stoffe die Bereiche geringer Wechselwirkung verhältnismäßig klein sind. Dies zeigt recht eindringlich, wie stark zwischenmolekulare Kräfte bei einfachen organischen Molekülen in Erscheinung treten. Recht aufschlußreich wird dabei schon hier ein Vergleich der Größe des „idealen Bereichs" bei Dipol- und bei dipollosen Substanzen.

Für Methanol und Äthanol wird bei einem Druck von 90 bezw. 80 mm ein Beginn merklicher Assoziation gefunden. Diese Abweichung kann dabei nicht der Wechselwirkung der CH_3- oder C_2H_5-Gruppe zugeschrieben werden, da sonst z. B. Hexan mit 2 CH_3 und 4 CH_2-Gruppen im Gaszustand nicht, wie es tatsächlich nach unseren Messungen der Fall ist, einen größeren Bereich idealen Verhaltens aufweisen dürfte. Da der Druckbereich Δ p bei Äthanol, das von dem Methanol durch eine CH_2-Gruppe unterschieden ist, ca. 10 mm kleiner ist als bei Methanol, können wir der Wirksamkeit der CH_2-Gruppe [4]) diesen Unterschied zuschreiben, so daß die reine Dipolwechselwirkung der OH-Gruppen bei etwa 100 mm beginnen müßte. Schon dieser einfache Beweis einer entscheidenden Dipolwechselwirkung auch bei anderen Molekülen als den organischen Säuren zeigt, wie abwegig die verallgemeinernde Behauptung ist, daß lediglich Dispersionskräfte auch bei Dipolgasen wirksam seien.

Bei Betrachtung des idealen Bereichs der Dipolsubstanzen bei Abwandlung der polaren Gruppe ergibt sich (genau wie bei Messungen der Molekularpolarisationen und der Mischungswärmen in der flüssigen Phase) eine Steigerung der Wechselwirkung in der Reihe Äther, (Keton), Alkohol, Säure. (s. Tab. 1 a). — Der Nachweis auch sterischen Einflusses konnte am Beispiel des Tertiärbutanols geführt werden, dessen Assoziation trotz der gegenüber den Alkoholen Methanol oder Äthanol erhöhten Zahl der CH_3-Gruppen, also trotz vergrößerter Dispersionskräfte, später beginnt. (Sterische Hinderung bezw. Abschirmung [5])).

Der bei den Alkoholen gefundene Anstieg der Assoziation bei Drucken von etwa 100 mm stellt eine Bestätigung der von K. L.

---

[3]) Die Assoziation liegt in diesem Gebiet unterhalb von 0,2%.

[4]) Der Unterschied zwischen dem Kraftfeld der CH_3- und der CH_2-Gruppe dürfte gering sein.

[5]) Über die Begriffe sterische Hinderung und Abschirmung, s. Fuchs-Wolf, Handb. u. Jhrb. der chem. Phys. Bnd. 6, I, B Leipzig 1935, S. 433.

Wolf entwickelten Vorstellung über die entassoziierende Wirkung von Mischungspartnern (Lösungsmitteln) dar. Da nämlich im Gaszustand — als Mischungspartner kann hier das Medium der Dielektrizitätskonstante 1 bezw. der Polarisierbarkeit 0 angesehen werden — irgend ein entassoziierendes Medium nicht vorhanden ist, tritt eine Zusammenlagerung im ungesättigten Dampf schon bei kleineren Konzentrationen auf als bei Gegenwart von Partnern mit endlicher Polarisierbarkeit. Bei Äthanol ergibt sich so durch Gegenüberstellung unseres Befundes mit den anderen Untersuchungen unseres Laboratoriums [6]) folgerichtig für den Gasraum und die (flüssiger) Gemische mit Cyclohexan, Hexan, Schwefelkohlenstoff und Benzol eine Reihenfolge für den Beginn der Assoziation, die Gasdrucken von 100, 170, 250, 500 und 1500 mm entspricht.

Oberhalb des Konzentrationsbereiches vernachlässigbarer Wechselwirkung setzt bei allen Substanzen ein zunächst ziemlich steiler Anstieg der Assoziation [7]) ein, der mit zunehmendem Druck wieder flacher und schließlich fast geradlinig wird. (s. Abb. 2—5). So zeigt die Auftragung der Assoziation gegen den Druck in allen Fällen Kurven mit einer charakteristisch geformten Krümmung, die den sonst bekannten Dissoziationskurven etwa der organischen Säuren oder auch anorganischer Substanzen (wie Stickstofftetroxyd usw.) entsprechen. Wir ziehen daraus den Schluß, daß grundsätzlich bei allen gemessenen Substanzen eine bestimmtes Gleichgewicht zwischen (Mehrfach- und insbesondere) Doppel- und Einermolekülen vorliegt, das bei den dipollosen Stoffen durch Dispersionskräfte, bei den betrachteten Dipolsubstanzen (z. B. der Alkohole) aber wesentlich durch Dipolkräfte bedingt ist [8]). Es liegt also nicht nur bei den immer als abnorm be-

[6]) Wolf, K. L., Frahm, H. und Harms, H., Z. pys. Ch. (B) 36, 237 (1937).

[7]) Der Einfachheit der Darstellung halber wird bei den Gasmessungen der Begriff der Assoziation benutzt als der allgemeine Ausdruck für jede in Gl. (2) zum Ausdruck kommende Wechselwirkung von Molekülen, ohne Rücksicht darauf, ob eine lockere oder feste Bindung der Moleküle vorhanden ist. (Über die Abgrenzung der beiden für energetisch verschieden feste Molekülzusammenlagerungen geprägten Begriffe des „Assoziats" und des „Solvats" s S. 24).

[8]) Die Verweilzeit zweier Einermoleküle aneinander wird mit abnehmender zwischenmolekularer Kraftwirkung abnehmen, da in zunehmendem Maße die Stöße zu einer sofortigen Dissoziation des lockeren „Solvats" führen werden. Die Vorstellung über das Vorhandensein eines bestimmten Gleichgewichtes zwischen Doppel- und Einermolekülen wird davon nicht berührt, da für Doppelmolekülbildung lediglich die Bedingung einer so lange Zeit dauernden Zusammenlagerung erfüllt sein muß, daß diese Zusammenlagerung die meßbare Erscheinung merklich mitbestimmt. Selbst kurzlebige Zusammenlagerungen zu Molekülpaaren verhalten sich in der Größe des Gasdruckes wie echte Zweiermoleküle, wenn diese nur so viele thermische Zusammenstöße erleben, daß sie sich nach ihrer Bildung mit dem Restgas ins Temperaturgleichgewicht setzen können. Das dürfte

handelten organischen Säuren sondern auch bei den Alkoholen und anderen Dipolsubstanzen ein Gleichgewicht zwischen wohldefinierten Mehrfach- und Einermolekülen auf Grund einer Dipolrestvalenzwirkung vor.

Ist dieser Schluß richtig, so muß es möglich sein, aus der Temperaturabhängigkeit der zu berechnenden Gleichgewichtskonstanten zu einer zahlenmäßigen Abschätzung der Stärke der Wechselwirkung für die Alkohol-, Keton- und Äthermoleküle zu kommen.

Die Annahme, daß das gefundene scheinbare Molekulargewicht sich darstellt als der Mittelwert aus den Molekulargewichten zweier Gase, deren eines aus Einfach-, deren anderes aus Doppelmolekülen besteht, die sich beide ihrerseits ideal verhalten sollen, führt wie folgt zu der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p des Assoziationsgleichgewichtes:

Es ist die Gleichgewichtskonstante K_p [9]):

$$(3) \qquad K_p = \frac{4\,\alpha^2\,p}{1-\alpha^2}$$

wobei α der Dissoziationsgrad ist.

Aus dem scheinbaren Molekulargewicht M': (s. S. 6)

$$(1) \qquad M' = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}$$

und dem Dissoziationsgrad α [10]):

$$(4) \qquad \alpha = \frac{2M - M'}{M'}$$

---

immer dann zutreffen, wenn die Arbeit zur Spaltung solcher Molekülpaare den Wert der mittleren kinetischen Energie fortschreitender Molekülbewegung hinreichend überschreitet.

[9]) Eucken, A., Lehrb. d. chem. Phys., Leipzig 1930, S. 267.

[10]) Das scheinbare Molekulargewicht M' einer Gasmischung variiert z. B. im Fall des $NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$-Gleichgewichtes zwischen dem des NO_2 (M = 46), den es bei äußerst geringen Drucken annimmt, und dem des N_2O_4 (M = 92), das bei sehr hohen Drucken erreicht wird, und zwar gilt:

$$(1) \qquad M' = \frac{m}{n} = \frac{m}{n_0\,(1+\alpha)}$$

wenn m das Gewicht der Gasmischung, n die Anzahl der jeweilig vorhandenen Mole $= n_0\,(1+\alpha)$, n_0 die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Mole N_2O_4 und α den Dissoziationsgrad bedeutet.

Andererseits ist

$$(2) \qquad M_{N_2O_4} = 2\,M = \frac{m}{n_0}$$

daher ist

$$(3) \qquad \frac{2\,M}{M'} = 1+\alpha$$

(2 M ist das Molekulargewicht des Stickstofftetroxyds)

$$(4) \qquad \alpha = \frac{2\,M - M'}{M'}$$

folgt die Gleichgewichtsbedingung:

$$(5) \qquad K_p = \frac{p\,(2M - M')^2}{M\,(M' - M)}$$

in der p den gefundenen Gleichgewichtsdruck, 2 M das Molekulargewicht der Doppelmoleküle, M das Molekulargewicht der Einermoleküle, M' das scheinbare mittlere Molekulargewicht der Gasmischung bedeutet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten kann die gesuchte Wärmetönung q_p aus Messungen bei zwei Temperaturen (T_1 u. T_2) bestimmt werden zu:

$$(6) \qquad q_p = \frac{4{,}573\,(10\,g\,K_{p_2} - 10\,g\,K_{p_1})\,T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

Die für Methanol, Äthanol und Aceton aus meinen Messungen (Tab. 3 u. 4) errechneten Werte der Dissoziationswärmen weisen starke Schwankungen beim Einsetzen verschiedener Meßbereiche auf, so daß nur die zu erwartende Größenordnung der Dissoziationswärmen resultiert. Die Werte weisen jedoch aus, daß bei einer Erhöhung der Meßgenauigkeit Gasmessungen obiger Art eine Methode zur Bestimmung auch recht geringer Wechselwirkungsenergien der Moleküle reiner Substanzen darstellen, deren Ermittlung in der flüssigen Phase nur durch Vermischung mit anderen Komponenten möglich ist, wobei in den flüssigen Gemischen spezielle Vorstellungen über den Einfluß des Mischungspartners (z. B. zur Abschätzung des Solvatationseinflusses[11]) mit in die Berechnung eingehen. Ergänzen wir die neu berechneten Dissoziationswärmen für Äthyläther, Aceton, Methanol und Äthanol durch eine Reihe bereits bekannter, ebenfalls aus der Temperaturabhängigkeit von Gasgleichgewichten geschlossener Dissoziationswärmen (in kcal/Grammol[12]) etwa bis zum Jod, so vermittelt uns eine solche Zusammenstellung (s. Tab. 2 a) ein aufschlußreiches Bild der „Valenzbetätigung" von Atomen und Molekülen:

---

[11]) S. hierzu Wolf, K. L., Frahm, H., Harms, H., l. c.

[12]) Es wird benutzt der Ausdruck 1 Grammol für soviel Gramm Substanz, wie die stöchiometrische auf monomolekularen (nichtassoziierten) Dampf berechnete Form festsetzt; der Ausdruck 1 Mol, wenn N_L frei bewegliche Teilchen gemeint sind. Bei assoziierten Stoffen umschließt also 1 Mol mehr Substanz als 1 Grammol.

[13]) Die Werte wurden, soweit nicht besonders vermerkt, den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Die z. T. recht verschiedenartige Genauigkeit der Zahlenwerte erscheint in diesem Zusammenhange unwesentlich.

Tabelle 2a.

Dissoziationsarbeiten in kcal/Mol.

Substanz	kcal/Mol	Substanz	kcal/Mol
Diäthyläther	2	Stickstofftetroxyd [13])	12,9
Aceton [15])	4—6	Ameisensäure [13])	14,1
Diäthyläther-Chlorwasserst. [16])	5,4	Essigsäure [13])	13,8
Methanol	10—20	Phosphorpentachlorid	
Äthanol	10—20	($PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$) [13])	18,5
Methanol-Clor-wasserstoff [16])	9,2	Phosgen ($COCl_2 = CO + Cl_2$) [13])	25,5
Sulfurylchlorid [13])	10,3	Jod [13])	34,5

Es zeigt sich ein kontinuierliches Ansteigen der Wechselwirkungsenergie von lockeren, den Solvaten nahestehenden Komplexen, wie sie sich uns etwa in den Ätherdoppelmolekülen darstellen, über die Restvalenzverbindungen (Assoziate) — z. B. der Alkohole [14]) — zu Hauptvalenzverbindungen wie etwa Phosgen. Aus der Aufstellung wird ohne weiteres ersichtlich, daß eine zu starre Scheidung in bestimmte Gruppen von Valenzkräften (von van der Waalschen Kräften und Hauptvalenzkräften u. dergl.) energetisch nicht gerechtfertigt ist, daß vielmehr, wie auch in jüngster Zeit Scheibe an spektroskopischen Messungen von Farbstoffen [17]) aufzeigen konnte, eine stetige Stufung von den „Restvalenzkräften" bis zur „Hauptvalenzkraft" führt. Ein solcher allmählicher Übergang war zu erwarten, denn er stellt letztlich nichts anderes dar als den schon geschilderten Übergang vom Gasmolekül in die solvatisierte, assoziierte und im Gitter festgehaltene Verbindung; jeder Molekülzusammenlagerung liegt dabei die gleiche, in der Wirkung elektrischer Polkräfte zu suchende Ursache zugrunde [18]).

Die Begriffe des Solvats, des Assoziats und der Verbindung geben also keine qualitativen, sondern nur quantitative Unterschiede an; ihre Abgrenzung, die aus Gründen der systematischen Einordnung bestimmter Molekülzusammenlagerungen zweckmäßig ist, wird daher (neben geometrischen) nach energetischen Gesichtspunkten auszurichten sein. Während wir alle Molekülzusammenlagerungen mit einer Dissoziationswärme unterhalb von 5 kcal/Mol als Solvate bezeichnen, werden wir die Grenze zwischen Asso-

[14]) Die Doppelmolekülbildung in der flüssigen Phase dürfte bei den Alkoholen ebenso definiert sein wie bei den Fettsäuren. Beim Aceton ist sie nicht so eindeutig stöchiometrisch und bei den Kohlenwasserstoffen dürfte bereits eine mehr verschmierte Wirkung vorliegen. S. Wolf, Frahm, Harms, l. c.

[15]) Der Wert für Aceton konnte nur einer Messung für 45° und 50° für einen Druck von ungefähr 450 mm entnommen werden, da sich bei tieferen Drukken eine Zersetzung des Acetons bemerkbar macht. S. Abb. 3.

[16]) Russel, J. u. Mass, O., l. c.

[17]) Scheibe, G., Z. f. angew. Ch. 50, 212 (1937).

[18]) Wolf, K. L. u. Trieschmann, H. G., Z. f. d. ges. Naturw. (1936).

ziat und Verbindung im allgemeinen etwa dort anzusetzen haben, wo eine merkliche Aktivierungsenergie notwendig wird zur Aufspaltung des Komplexes, also etwa um 15 kcal/Mol herum.

2) Temperaturabhängigkeit.

Unser Versuch, die Gleichartigkeit der zwischenmolekularen Kraftwirkung für alle Erscheinungsformen der Materie aufzuzeigen, d. h. in dem hier erörterten Fall auch für den Gaszustand den Einfluß der verschiedenartigen Polwirkungen kennenzulernen, erfährt eine weitere anschauliche Stütze aus der Frage, wie die Abweichungen der untersuchten Dämpfe vom Verhalten des idealen Gases durch Temperaturänderung beeinflußt werden.

Für die Wirksamkeit des Dispersionseffektes sind die wechselnden elektrischen Felder der Elektronenumläufe verantwortlich; diese Kräfte sind temperaturunabhängig. Liegt eine solche Temperaturunabhängigkeit vor, so müssen die Abweichungen vom idealen Gaszustand bei der Betrachtung von Dämpfen mit unpolaren Molekülen mit zunehmender Temperatur einigermaßen linear abfallen — die differentiale Änderung muß gleich Null sein —. Ein solches Verhalten beobachten wir (s. Tab. 7 u. 9, Abb. 6) tatsächlich an den dipolfreien Substanzen Benzol, Hexan und Toluol[19]), bei denen Messungen für je 3 Temperaturen im Bereich von 40—140° gemacht wurden. In Angleichung an dieses Verhalten wurde auch für Cyclohexan, bei dem eigene Messungen bei niederen Temperaturen (zwischen 30 und 50° s. Tab. 8) vorliegen, sowie für Diisobutyl und Oktan, deren Abweichung vom idealen Verhalten bei je 2 Temperaturen von Ramsay und Steele[20]) bestimmt ist, linearer Abfall der Abweichung von idealen Verhalten mit der Temperatur angenommen.

Die in den Messungen zum Ausdruck kommende verschiedene Stärke der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte zwischen den Molekülen der betrachteten Kohlenwasserstoffe wird im wesentlichen bestimmt werden durch die an der Oberfläche der Moleküle liegenden H-Atome, wird also dieser Zahl etwa proportional gehen. Dementsprechend finden wir einen Anstieg der Abweichung in der Reihe Benzol, Cyclohexan, Oktan. Dabei wird man allerdings die unterschiedliche Form der Moleküle (z. B. Cyclohexan und Hexan) berücksichtigen müssen. Der verhältnismäßig große Unterschied, der in der betrachteten Abweichung vom idealen Verhalten zwischen Hexan und Cyclohexan, die sich nur durch 2 H-Atome voneinander

[19]) $\mu = 0{,}4 \cdot 10^{-18}$, d. h. das Molekül ist praktisch dipolfrei.
[20]) Ramsay und Steele, l. c.

unterscheiden, gefunden wird, liegt in dem Sinne, daß Hexan stärkere Angriffsmöglichkeiten gibt als Cyclohexan, was — entsprechend den vielen Gestaltmöglichkeiten des Hexans — folgerichtig erscheint; auch die gegenüber Benzol erhöhte Abweichung von Toluol werden wir auf Kraft- und Formwirkung aufteilen müssen. Beim Diisobutyl, dessen Abweichung vom idealen Zustand geringer ist als beim strukturisomeren Oktan, zeigt sich, daß wir auch bei der Wirksamkeit des Dispersionseffektes von einer Abschirmwirkung sprechen können; durch die um die Kette herumgelagerten Methylgruppen werden eine Anzahl C- und H-Atome von der unmittelbaren Wirksamkeit ausgeschlossen. Eine quantitative Trennung des Kraft- und Formeinflusses wird allerdings schwer möglich sein, da selbst bei Vorliegen hinreichend genauer Messungen die Berücksichtigung des Einflusses der speziellen Gestalt eines Moleküls die Berechnung außerordentlich komplizieren würde.

Beim Vergleich der beiden Hexansorten (Hexan aus Petroleum und Hexan aus Propylbromid) ist die Frage nach der Zusammensetzung des Petroleumhexans aufzuwerfen. Nach Ergebnissen von Moos[21]) soll das Petroleumhexan etwa 30% Methylcyclopentan enthalten. Wenn eine solche Beimengung besteht, müßte infolge Vergrößerung der Molekülzahl pro g der gemessene Druck zu groß, die Abweichung vom idealen Verhalten zu klein ausfallen, was nach unserer Messung zutrifft (s. Abb. 5). D. h. aber andererseits, daß der Unterschied der zwischenmolekularen Kräfte gering sein muß; und dieser Befund befindet sich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Messungen an Mischungswärmen von Alkoholen mit Petroleumhexan und synthetischem Hexan[22]). Die von Moos gefundene außerordentliche Empfindlichkeit seiner Molekulargewichtsbestimmungen gegen solche Beimischungen wie Methylcyclopentan ist ein Beweis für den veränderten Packungseinfluß der andersartigen Molekülform dieser Substanz, die bei den von Moos untersuchten, energetisch weniger bevorzugten höheren Komplexen wirksam wird.

Im Gegensatz zu dem temperaturunabhängigen Dispersionseffekt bei den unpolaren Molekülen, der sich in einem nahezu linearen Abfall der Assoziation mit der Temperatur widerspiegelt, wirkt sich bei den Dipolmolekülen die Temperaturabhängigkeit der Dipolrichtkräfte aus. Alle (A, t)-Kurven weisen bei Dipolsubstanzen eine Krümmung auf (s. Abb. 7 u. 8), das aber bedeutet eine unabhängige Bestätigung für das oben vermutete Vorhandensein einer starken Dipolwechselwirkung.

Vergleichen wir die Dipolsubstanzen untereinander, so ergibt sich, daß die Art der (A, t)-Kurven je nach dem polaren Charakter der die Moleküle bestimmenden polaren Gruppe verschieden ist, derart, daß mit zunehmendem polaren Charakter der Gruppe in der Reihe

[21]) Moos, Diss. Berlin 1931.
[22]) Frahm, H., Würzburger Dissertation 1937.

$\diagup O \diagdown$, CO, COOH[23]) auch die Abweichung von der Assoziationsgeraden zunimmt. Die absolute Höhe der Abweichung innerhalb einer homologen Reihe wird — bei gleicher polarer Gruppe — bedingt durch die Anzahl der unpolaren CH_3- und CH_2-Gruppen (Dispersionseffekt); daher finden wir einen Anstieg — wesentlich also eine Parallelverschiebung der Kurven — in der Reihe Wasser, Methanol, Äthanol; Dimethyläther, Diäthyläther, Divinyläther[24]), Ameisensäure, Essigsäure. Der Einfluß dieser durch die Alkylgruppen verursachten zusätzlichen Dispersionskräfte läßt es auch erklärlich erscheinen, warum die Äthylätherkurve die Kurven der Alkohole Methanol (bei ca. 80°) und Äthanol (bei ca. 170°) bei höheren Temperaturen schneidet. (s. Abb. 7 und 8). —

Die Frage nach der Wechselwirkung von Alkoholen mit dipolfreien Molekülen muß auf Grund von Messungen an Dampf g e m i s c h e n erörtert werden. Das wesentlich neue Ergebnis derartiger Messungen (s. Tab. 6) scheint uns der erstmalige Nachweis des Bestehens auch induktiver Wirkung im Gaszustand zu sein. Die Wechselwirkung zwischen Methanol und Benzol ist größer als zwischen Methanol und Hexan trotz der in chemisch reinem Hexan beobachteten größeren zwischenmolekularen Kräfte; das aber kann nur der größeren Polarisierbarkeit des Benzolmoleküls zugeschrieben werden.

Beim Überschauen der Ergebnisse der Untersuchungen unseres Laboratoriums an Flüssigkeiten und Gasen können wir zusammenfassend sagen, daß h i n s i c h t l i c h der verschiedenen Formarten der Materie die Gleichartigkeit der Wirkung von Kraft und Gestalt der Moleküle aufgezeigt werden konnte; insbesondere konnte dabei für den Gaszustand der Nachweis starken Hervortretens von Dipolricht und -induktionswirkungen geführt und ein Einfluß des sterischen Baus der Moleküle in Dispersions-, Induktions- und Richtkräften kenntlich gemacht werden[25]).

---

[23]) Die Carboxylgruppe wirkt im Doppelmolekül überwiegend in der polaren Form $C\begin{matrix}=O\\ H\diagup O\end{matrix}$ und nicht in der unpolaren Form $C\begin{matrix}=O\\ O\diagup H\end{matrix}$ s. Wolf, K. L., Z. phys. Ch. (B) 3, 128, 1929) u. Leipziger Vorträge 1931.

[24]) Für Dimethyl- und Divinyläther liegen nur je 1 Messung bei Atmosphärendruck vor.

[25]) Der für die Abweichung im Gaszustand geschaffene allgemeine Begriff der van der Waalschen Kräfte darf also nicht lediglich auf das Wirken von Dispersionskräften beschränkt werden, da auch Dipol- und Induktionswirkungen eine entscheidende Rolle spielen.

b) Einfluß von Kraft und Form der Moleküle auf die Packung zur Flüssigkeit.

Der Nachweis der Gleichartigkeit der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte in Gasen und Flüssigkeiten gibt uns die Möglichkeit aus Messungen der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte in der Gasphase zu schließen auf das der flüssigen Phase eigene Verhalten, das wesentlich mitbestimmt wird durch die verschiedenartig dichte Packung der Moleküle[26]) und ihrer Assoziate. — Wie weit die Kenntnis der absoluten Werte zwischenmolekularer Kraftwirkung neue Anhaltspunkte geben kann für ein volles molekulares Verständnis der individuellen Stoffkonstanten von Flüssigkeiten soll kurz am Beispiel der drei Kohlenwasserstoffe Hexan, Cyclohexan und Benzol besprochen werden.

Ein Vergleich gerade dieser Substanzen erscheint deshalb besonders aufschlußreich, weil es in der organischen Chemie wohl kaum Moleküle gibt, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach sowie nach Art und Größe der Kraftwirkung so ähnlich, der Gestalt nach aber so verschieden sind. Es ist daher zu erwarten, daß bei Kenntnis des Kraftfeldes der Moleküle eine molekulare Diskussion der individuellen Stoffkonstanten für diese Substanzen uns ein anschauliches Bild von der Wirkung des Packungseinflusses vermittelt.

Tabelle 3 a.

Eigenschaften von Hexan, Cyclohexan, Benzol.

	Hexan	Cyclohexan	Benzol
Schmelzpunkt ^{0}C	— 93,5	6,4	5,5
Schmelzwärme cal/Mol	0,3	0,5	0,24
Sublimationswärme cal/Mol	7	9	12
Viscosität g/cm sec	0,00318	0,00894	0,00601
Spez. Wärme 20^0 cal/g	0,527	0,500	0,410
Molvolumen cm^3 20^0	126,0	106,3	87,3
Verdampfungswärme kcal/Mol t_s	6,8	8,5	9,4
Oberflächenspannung dyn/cm	18,5	24,7	28,6
Siedetemperatur ^{0}C	69	80,9	80,1
kritische Temperatur	234,8	280	288,5

Bei ausschließlicher Betrachtung der als Maß für die Wechselwirkung der Moleküle in der Flüssigkeit anzusehenden Größen der

[26]) Als Molekül wird das die Wesenheit des Stoffes noch wahrende kleinste Teilchen angesehen.

Verdampfungswärmen und der Oberflächenspannung — in minderem Maße auch der Siedetemperatur oder der kritischen Temperatur (s. Tab. 3 a) — würde man auf eine absolute Zunahme der zwischenmolekularen Kraftwirkung in der Reihe Hexan, Cyclohexan, Benzol schließen. Erst die Berücksichtigung der in der gleichen Folge zunehmenden dichteren Zusammenlagerung der Moleküle in der Flüssigkeit, die aus einem Vergleich der Molvolumina folgt (s. Tab. 3 a), läßt diesen Schluß fraglich erscheinen, da die Annäherungsmöglichkeit der Moleküle bei vorgegebener Temperatur (= kinetischer Energie der Moleküle) von den langgestreckten, in den Molekülteilen beweglichen Hexanmolekülen über die welligen Cyclohexanmoleküle bis zu den flachen und regelmäßigen Scheiben der Benzolmoleküle zunehmen wird, so daß ein stärkeres Kraftfeld der Cyclohexan- und Benzolmoleküle infolge besserer Packung vorgetäuscht sein könnte. Das Vorhandensein eines solchen Einflusses verschiedenartiger Packung auf die energetischen Größen kann vermutet werden beim Übergang zu starrer Lagerung der Moleküle auf Grund des recht großen Unterschiedes in den Schmelzwärmen. (vgl. auch die Lage der Schmelzpunkte Tab. 3 a). In der Flüssigkeit selbst tritt ein Einfluß der unterschiedlichen Molekülformen hervor in der ansteigenden Temperaturabhängigkeit der Molvolumina, der Viscositäten und der spez. Wärmen in der Reihe Benzol, Cyclohexan, Hexan, deren Ursache zumindest z. T. auf die anwachsende Oszillation einzelner Molekülbezirke von Cyclohexan und Hexan zurückgeführt werden muß. Die eindeutige Festlegung des aus der Größe der Konstanten und aus deren Temperaturabhängigkeit vermuteten Einflusses der verschiedenartigen Packung in der flüssigen Phase wird aber erst sichergestellt durch die Messung der Größe der Molekülwechselwirkung in der Gasphase, in der der Packungseinfluß entfällt. Durch die Messung im Gas (s. Tab. 7, 8, 9, Abb. 4) wird in der Tat dieser Einfluß recht deutlich, denn der Befund abnehmenden Kraftfeldes der Moleküle in der Folge Hexan, Cyclohexan, Benzol zeigt, daß die Packung in der Flüssigkeit sogar zu einer Umkehr in der energetischen Auswirkung führen kann.

Das Ergebnis des Vergleichs der Gasmessung mit den Eigenschaften der Flüssigkeiten, das so ein prägnantes Bild des Formeinflusses entwirft, muß weiter zu der Folgerung führen, daß sich bei Aufhebung der besonderen Anordnungsmöglichkeiten dieser Molekülarten, also etwa bei Vermischung mit anderen Substanzen, das wahre Kraftfeld der Moleküle wieder unmittelbarer bemerkbar machen muß.

Das Maß für die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte in

Mischungen ist die Wechselwirkung der betrachteten Moleküle mit dem Mischungspartner, die wir als Solvatation und Assoziation bezeichnen und die in den verschiedenen makroskopischen Erscheinungen wie Mischungswärmen, Dichten, Dampfdrucken, Viscositäten, Löslichkeiten usw. in charakteristischer Weise zum Ausdruck kommt.

Eine Betrachtung der großen Zahl der Messungen an Mischungen von anderen Stoffen mit den genannten Kohlenwasserstoffen zeigt nur in einigen wenigen Fällen ein Anwachsen der Wechselwirkung in der aus der Gasmessung gefolgerten Stufung Benzol, Cyclohexan, Hexan, in den weitaus meisten Fällen hingegen eine Zunahme der Wechselwirkung in der Folge Cyclohexan, Hexan, Benzol. Eine nähere Überprüfung dieser scheinbar widerspruchsvollen Ergebnisse macht die Verschiedenheit verständlich. In den Fällen, in denen sich die aus der Gasmessung gefolgerte Reihe ergibt, haben wir „molekulare Mischungen" dieser Kohlenwasserstoffe mit dipollosen Substanzen vor uns — zu betrachten sind hier die Messungen der Löslichkeit langer dipolloser Kettenmoleküle[27]) in den Kohlenwasserstoffen sowie Viscositätsmessungen von Polystryol in Cyclohexan und Benzol[28]). Die wahre Größe des Kraftfeldes der Cyclohexan-, Hexan- und Benzolmoleküle tritt hier in Erscheinung, da die gelösten Substanzen lediglich Dispersionskräfte betätigen und eine etwaige Veränderung des Kraftfeldes durch induktive Wechselwirkung nicht möglich ist. Eine solche Veränderung der Kraftwirkung kann erst dann auftreten, wenn die gelösten Substanzen Dipolgruppen enthalten, deren erhöhte Wirksamkeit auf den Mischungspartner von dessen anisotroper Polarisierbarkeit abhängig ist; da Benzol von allen drei Kohlenwasserstoffen die größte anisotrope Polarisierbarkeit aufweist, finden wir bei allen Gemischen mit Dipolsubstanzen für Benzol die stärkste Solvatation[29]).

Die kurze Übersicht zeigt, daß erst die volle Kenntnis von Kraft- und Formwirkung der Moleküle zu einem molekularen Verständnis des makroskopischen Verhaltens der Substanzen führen kann.

---

[27]) Staudinger, H. u. Staiger, S., B. 68, 719 (1935).

[28]) Stärkeres Solvatationsvermögen bedeutet erhöhte Viscosität, entsprechend findet Staudinger an Polystyrollösungen in Cyclohexan einen höheren Zähigkeitswert als bei Benzol. Staudinger B. 68, 718 (1935) Viscositätsmessungen an Paraffinen III. Mitt.

[29]) vergl. z. B. Mischungen der Alkohole mit den 3 Kohlenwasserstoffen an Messungen der Mischungswärmen (Diss. Frahm), der Raumbeanspruchung (Diss. Harms) sowie an Dampfdruckmessungen (s. Tab. 10—28), Wechselw. i. d. Gasphase $CH_3OH—C_6H_6$ (Tab. 6).

c) Der Assoziationszustand polarer Substanzen auf Grund der Ergebnisse von Gasdruckmessungen, kryoskopischen Messungen, Messungen der Orientierungspolarisation und der Mischungswärmen.

Wir haben jetzt die dem idealen Verhalten der Gase verwandten Gesetzmäßigkeiten in Lösungen zu unseren Befunden an Gasen in Beziehung zu setzen.

Die theoretische Erörterung über die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Grenzgesetze für Lösungen wie z. B. des vant Hoffschen Gesetzes, die in neuester Zeit stark aufgelebt ist [30]), hat zu einem entscheidenden Ergebnis nicht führen können. Es soll daher hier der Versuch gemacht werden, durch unmittelbaren Vergleich der Ergebnisse von Molekülzusammenlagerungen, wie sie aus den Gasmessungen sowie aus den im hiesigen Institut ausgeführten Messungen der Molekularpolarisationen und Mischungswärmen erhalten wurden, mit dem reichhaltigen Meßmaterial kryoskopischer Messungen zu einer experimentell fundierten Beantwortung dieser Frage zu kommen [31]). Die kryoskopischen Messungen werden für das Gebiet kleiner Konzentrationen mit der Assoziation im Gas, für höhere Konzentrationen vornehmlich mit den Molekularpolarisationsmessungen zu vergleichen sein. Richtlinie für den Vergleich zwischen Gas und verdünnter Lösung wird dabei die für den freien Gasraum abgeleitete erhöhte Assoziation sein.

Bei der angestrebten Untersuchung wird man sich allerdings von vornherein des sicher nur begrenzten Gültigkeitsbereiches solcher für die flüssige Phase abgeleiteter Gesetze bewußt sein müssen, da in diese spezielle Stoffkonstanten des Lösungmittels — wie etwa Schmelzwärmen und Schmelztemperatur bei kryoskopischen Bestimmungen — eingehen, die durch die Wechselwirkung der „Lösungsmittelmoleküle" mit den „gelösten" Molekülen eine mit wachsender Konzentration der gelösten Substanz ansteigende Änderung erfahren werden. Die Untersuchung wird daher, falls überhaupt eine Vergleichbarkeit vorliegt, u. a. zu der Beantwortung der Frage führen müssen, bis zu welchen Konzentrationen der gelösten Substanzen noch eine physikalisch sinnvolle Aussage über ihre Assoziation gemacht werden kann.

---

[30]) s. Fredenhagen, K., Z. f. Elektroch. 43, 415 (1937). Dort weitere Literatur.

[31]) Die Vorstellungen, die sich anschließen an das Bestehen einer Gefrierpunktserniedrigung überhaupt, sind für nachstehende Erörterung ohne Bedeutung. Wesentlich ist nur, daß es unter Annahme idealen Verhaltens des gelösten Stoffes möglich erscheint, zu einer bestimmten Größe etwa der Gefrierpunktserniedrigung zu kommen.

Entgegen der hier vertretenen Anschauung von der tatsächlichen physikalischen Realität der Abweichung vom Zustand reiner Stoßwirkung, die als solche molekular zu deuten ist, ist es häufig üblich, diese Abweichung nur rein formal zu behandeln, das „ideale" Gesetz durch irgendwelche Korrekturglieder zu ergänzen und es so zu einer vermeintlichen besseren Übereinstimmung mit der Wirklichkeit zu bringen [32]). Ein charakteristisches Beispiel für eine solche formale Behandlung von Abweichungen ist die Auseinandersetzung zwischen Arrhenius und Raoult über die Art der Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung. Arrhenius brachte die Dichte ϱ der zu messenden Lösung in die Raoultsche Formel herein [33]):

Raoultsche Formel: (benutzt zur Berechnung der in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Assoziationsfaktoren f.)

$$f = \frac{M'}{M}$$

$$M' = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{T \cdot m_G}$$

(Bedeutung der Bezeichnungen s. S. 10 u. 11)

Arrheniussche Formel [33]):

$$M' = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{T \cdot m_G \cdot \varrho_{\text{Lösung}}}$$

Arrhenius erreichte mit seiner Formel in manchen Fällen eine geringere Abweichung von dem theoretisch zu fordernden Molekulargewicht des gelösten Stoffes, eine scheinbar bessere Erfüllung des „idealen" Grenzgesetzes, ohne aber zu bedenken, daß die infolge von Zusammenlagerungen gelöster Moleküle gemessene Erhöhung des Molekulargewichtes, durch das Einsetzen der Dichte z. T. wieder eliminiert wurde. —

Die Frage der Berechnungsart scheint allerdings noch heute nicht endgültig entschieden zu sein; so entscheiden sich Meisenheimer und Dorner [34]) anscheinend lediglich deshalb für die Raoultsche Berechnung, weil sonst das Molekulargewicht von Chlorwasserstoff und Dioxan unter den normalen Wert gesunken wäre. „Das deutet daraufhin, daß die Arrheniussche Berechnungsweise der Raoult-vant-Hoffschen Zählung unterlegen ist, wie sie ja auch bei direkter Messung des osmotischen Druckes sich der Erfahrung schlechter anschließt."

Das wohl aufschlußreichste Beispiel einer Vergleichbarkeit zwischen Gasmessung und kryoskopischer Messung liegt vor bei den organischen Säuren Ameisensäure und Essigsäure. Die Vorstellungen von einer im Gas gegenüber der flüssigen Phase verringerten Assoziation zu Säuredoppelmolekülen unterstreichen noch einmal das z. T. recht unrichtige Bild, das man sich von der Wechselwirkung der Moleküle im freien Gasraum und in der flüssigen Phase gemacht hatte. Noch vor kurzem behauptete man nämlich, daß für die organischen Säuren in der verdünnten Lösung ein Zerfall in Einermole-

[32]) In manchen Fällen ist weniger der Wille vorhanden, die Erkenntnis wahren Naturgeschehens zu vergrößern, als vielmehr eine exakt-formale Beschreibung zu erreichen.

[33]) Arrhenius, S., Z. phys. Ch. 2, 493 (1888).

[34]) Meisenheimer, J. u. Dorner, O., Ann. 482, 130 (1930).

küle überhaupt nicht stattfände, daß auch bei unendlicher Verdünnung der reine bimolekulare Zustand erhalten bliebe, während für die Gasphase ein Zerfall bereits bekannt war [35]). Da die Vorstellung einer im Gaszustand verringerten Assoziation der Moleküle herrschend war, wurde auch nicht der an sich naheliegende Versuch gemacht, unmittelbar mit den Gasdrucken übereinstimmende Konzentrationsbereiche der gelösten Moleküle zu untersuchen und zu vergleichen. Erst in neuester Zeit stellen Meisenheimer und Dorner [36]) am Beispiel der Essigsäure in Benzol nur ganz allgemein fest, daß bei sehr kleinen Konzentrationen ein Absinken auf das theoretische Molekulargewicht der Essigsäure erfolgt. Ein Vergleich der Assoziationskurve der kryoskopischen Messung mit den Kurven der Gasassoziation für Ameisensäure und Essigsäure läßt den vollkommen gleichartigen, schon diskutierten s-förmigen Verlauf typischer Dissoziationskurven erkennen. (s. Abb. 9). Darüber hinaus zeigt sich im Sinne unserer Anschauung, daß die Assoziation von Essigsäure in Benzol gegenüber der Gasassoziation von Ameisensäure verringert ist. Die Assoziation von Essigsäure wird etwas stärker erniedrigt sein gegenüber dem Gaszustand als die von Ameisensäure in Benzol infolge der zusätzlichen Wechselwirkung der Benzolmoleküle mit dem Alkylrest der Essigsäuremoleküle; da jedoch die Säuredoppelmoleküle durch die Dipolrichtkräfte der Carboxylgruppen eine starke Assoziationsfestigkeit aufweisen (s. Tab. 2 a Dissoziationsarbeiten von Ameisen- und Essigsäure), wird sich die Entassoziation infolge der geringen Wechselwirkung der CH_3-Gruppe der Essigsäure mit den Benzolmolekülen nur wenig gegenüber der Entassoziation von Ameisensäure ändern. Ganz allgemein zeigt sich bei fast sämtlichen Messungen auch der höheren organischen Säuren (bis zur Valeriansäure liegen Messungen vor), eine starke durch Lösungsmittel wie Benzol, Cyclohexan, Bromoform und Nitrobenzol verhältnismäßig wenig beeinflußbare Assoziation zu Doppelmolekülen, wobei auf die trotzdem erkennbaren feineren Abstufungen der Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen infolge verschiedenartiger Struktur des aliphatischen oder aromatischen Restes, die sich in absoluter Übereinstimmung mit den aus sonstigen Meßmethoden gefundenen Resultaten über sterischen Feinbau befinden, hier nur hingewiesen sei. Die Messungen von

---

[35]) Briegleb, G., Z. phys Ch. 10, 206 (1930) „. . . Man ersieht, daß in unendlich verdünnten Lösungen keineswegs der monomolekulare, sondern der bimolekulare Zustand approximiert wird. . . . Erst im gasförmigen Zustand bzw. in polaren Lösungsmitteln tritt ein Zerfall in Einzelmoleküle auf."

[36]) Meisenheimer, J. u. Dorner, O., Ann. 523, 301 (1936).

Beckmann [37]) an Essigsäure in Benzol bis zu der hohen Konzentration von 22,8 Gew.% Säure zeigen mit einem Assoziationsfaktor von n = 2,5 eine durchaus wahrscheinliche Größenordnung der Zusammenlagerung an und beweisen somit eine noch bis zu recht hohen Konzentrationen gehende quantitative Auswertbarkeit dieser kryoskopischen Messungen [38]).

Ist so am Beispiel der Säuren eine Vergleichbarkeit im Sinne unserer Voraussetzung vorhanden, so erstreckt sich diese auch auf die Alkohole Methanol und Äthanol, deren kryoskopische Messung in Cyclohexan und Benzol gegenüber dem gasförmigen Zustand einen Beginn der Assoziation erst bei höheren Konzentrationen ausweist. Der Assoziationsbeginn nach der kryoskopischen Messung liegt außerdem bei der gleichen Alkoholkonzentration wie bei den Messungen der Mischungswärmen. (Das System Äthanol-Benzol zeigt bei der kryoskopischen Messung bei 6° C einen Beginn der Assoziation bei $c_{Al} = 0{,}007$ (s. Tab. 2 u. Abb. 10), bei Messungen der Mischungswärmen bei 20° C einen Beginn bei einer Konzentration von $c_{Al} = 0{,}008$). Kryoskopische Messungen an Aceton und Äthyläther [39]) in polaren Lösungsmitteln ergeben, wie zu erwarten, eine gegenüber dem Gaszustand noch weit stärker herabgesetzte Assoziation.

Mit aller Deutlichkeit tritt bei den kryoskopischen Messungen die Besonderheit der Alkohole hervor, die in Benzol von kleinen Konzentrationen ab ein starkes, nahezu gradliniges Anwachsen des Molekulargewichtes aufweisen, während die meisten anderen Substanzen entweder einen nur schwachen Anstieg oder den schon erwähnten s-förmigen Verlauf einer Dissoziationskurve aufweisen. Der schon von Biltz in seiner Veröffentlichung im Jahre 1899 [40]) gezogene Schluß, daß dies auf eine Assoziation zu höheren Komplexen zurückzuführen sei, führte auf der einen Seite vielfach zu falschen Schlüssen über die assoziierende Wirkung des Lösungsmittels, auf der anderen Seite aber durch die Annahme des methodischen Fehlers einer Mischkristallbildung beim Ausfrieren zu einer fast völligen Ablehnung kryoskopischer Messungen [41]).

---

[37]) Beckmann, E., Z. phys. Ch. (A) 2, 715 (1888).

[38]) Einer Erklärung bedürfen noch die erhöhten Abweichungen bei Isobuttersäure und Propionsäure in Nitrobenzol, bei denen ein starkes Ansteigen des Assoziationsfaktors über 2,0 gemessen wurde; das erscheint umso eigenartiger, als z. B. Valeriansäure in Nitrobenzol ein völlig normales Verhalten zeigt.

[39]) Meisenheimer, J., u. Dorner, O., Ann. 482, 130 (1930).

[40]) Biltz, W., Z. phys. Ch. (A) 29, 249 (1899).

[41]) Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. 39, II, 2126 (1927). — Mascarelli-Benati, Gazz. chim. it. 37, II, 535 (1907). — Buchner-Kleyn, Rec. trav. chim. Pays Bas 43, 152 (1924).

Erst in jüngster Zeit konnte an Hand von Messungen der Molekularpolarisation von Wolf u. Mitarb. an verschiedenen Alkoholen sowie von ultramikroskopischen Untersuchungen von Vollmer und Moos die Zusammenlagerung zu höheren Komplexen bestimmter dargetan werden. Es zeigte sich bei den Messungen der Molekularpolarisationen, daß momentbegabte Zweier- bezw. Dreiermoleküle entstehen, die ihrerseits bei höheren Konzentrationen wieder zu Sechsfachmolekülen u. dgl. zusammentreten werden. Wenn wir die entsprechenden Messungen der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol betrachten, so zeigt sich bei den einfachen primären Alkoholen Methanol und Äthanol unter Zugrundelegung der Werte von Beckmann [42]) (meine eigene Messung an Äthanol-Benzol stimmt in vergleichbarem Konzentrationsbereich mit den Beckmannschen Werten gut überein) in dem gemessenen Konzentrationsbereich bis zu 7,3 Gew.% (Molenbruch etwa 0,2) bezw. 23,3 Gew.% (Molenbruch etwa 0,4) ein ziemlich geradliniger Anstieg bis zu einer Assoziation von $n = 4{,}5$ bezw. $n = 4{,}8$. Dabei macht sich, wie es erwartet werden muß, noch keine Verflachung der Kurven bemerkbar. Diese hohe Zusammenlagerung besitzt eine große Wahrscheinlichkeit, da das Maximum der Alkoholkurven der Orientierungspolarisation, für dessen Deutung eine bevorzugte Dreiermolekülbildung angenommen war, bei einem Molenbruch von $c = 0{,}3$ auftritt. Bei einem Molenbruch von $c = 0{,}05$, der Stelle, wo nach Ausweis der Mischungswärmen die Entassoziation der Doppelmoleküle einsetzen soll (entspricht etwa dem Minimum der Polarisationskurven), finden wir auf Grund der kryoskopischen Messung fast genau 100% Assoziation, was ebenfalls eine ziemlich definierte Doppelmolekülbildung wahrscheinlich macht. (s. Tabelle 2).

Wenn (infolge der manchmal schwer verständlichen, verhältnismäßig stark abweichenden Werte anderer Beobachter [43])) einer quantitativen Auswertung bei Methanol und Äthanol noch einiges im Wege steht, so zeigt sich doch ein qualitativ mit den Messungen der Molekularpolarisation und Mischungswärmen völlig übereinstimmendes Bild, das auch in dem Abfall der Assoziation in der Reihe der homologen Alkohole bis zum Oktylalkohol sowie im Abfall der As-

[42]) Beckmann, E., l. c.

[43]) Das mag seine Ursache in der außerordentlichen Empfindlichkeit kryoskopischer Messungen gegen Verunreinigungen wie z. B. Wasser haben, deren Einfluß bei diesen Messungen nicht immer genügend berücksichtigt worden ist. Wie Rosza Michaly (Z. phys. Ch. (A) 13, 24 (1897) nachweisen konnte, bewirkt Wassergehalt in dem Gemisch Äthanol-Benzol eine starke Steigerung des gefundenen Molekulargewichts für den Alkohol, da Wasser als Assoziationszentrum wirkt.

soziation bei Verzweigung der Kette durch Hereinbringen abschirmender Reste an einem reichhaltigen Meßmaterial zum Ausdruck kommt[44]).

d) Ergebnisse und Folgerungen aus den Vergleichen kryoskopischer Messungen mit Messungen der Gasdrucke, der Molekularpolarisationen und der Mischungswärmen.

Die oben gegebene kurze Übersicht läßt erkennen, daß eine bis in die sterischen Feinheiten hineingehende praktisch lückenlose Übereinstimmung der überhaupt vergleichbaren Bestimmungen an organischen Säuren, Alkoholen, Ketonen und Äthern mit Daten aus anderen Methoden — Gasdichte, Molekularpolarisationen und Mischungswärmen — besteht. Der Nachweis dieser Übereinstimmung berechtigt uns zu dem Schluß, daß eine ganze Reihe anderer (früher ausgeführter) kryoskopischer Messungen uns ein zumindest qualitativ richtiges Bild des molekularen Ordnungszustandes dieser Flüssigkeiten vermittelt. So werden Substanzen, die bei kryoskopischen Bestimmungen das Bild einer typischen Alkoholkurve, also ein starkes mit wachsender Konzentration gleichförmiges Ansteigen der Assoziation aufweisen, den Alkoholen ähnliche Assoziationsformen bilden. Die als charakteristisches Merkmal anzusehende Bildung von dipolbegabten Doppel- evtl. Dreiermolekülen müßten wir danach den Aniliden (Formanilid $C_6H_5NH\text{-}CH\text{-}OH$, Acetanilid[45])), den Säureamiden (Acetamid, Propionamid), dem Urethan $HO\text{-}C\langle^{OC_2H_5}_{NH}$, und einer sauerstoffreien Substanzgruppe, den Nitrilen zuschreiben. Die Cyangruppe wird eine ähnliche Lagerungsmöglichkeit wie die OH-Gruppe besitzen. Ob auch Phenolderivate wie p-Kresol oder Brenzkatechin, ferner so komplizierte Stoffe wie die Nitrosoverbindungen der tertiären aromatischen Amine zur Bildung ähnlicher Assoziationsformen neigen, erscheint fraglich; den Analogieschluß wird man nur auf ähnlich gebaute Moleküle ausdehnen dürfen.

Weitere Aufschlüsse über den Ordnungszustand der Moleküle der gelösten Substanzen sind möglich bei Betrachtung der Assoziations-

---

[44]) Eine gute Zusammenstellung der einschlägigen Literatur über kyroskopische Messungen bis 1930 findet sich in der Dissertation von Moos, J., Dissertation Berlin 1931.

[45]) Die hier gegebene Deutung der Zusammenlagerung für Acetanilid gab wichtige Anhaltspunkte zur Deutung der Löslichkeit dieser Substanz in verschiedenartigen Mischungen polarer und unpolarer Lösungsmittel. Trieschmann, H. G., Habilitationsarbeit Würzburg 1937.

stärke in den verschiedenen Lösungsmitteln. Versuche zu einer Deutung der immerhin ziemlich beträchtlichen Unterschiede bei kryoskopischen Messungen sind in keinem einzigen Falle gemacht worden. Hückel [46]) trifft anläßlich einer Arbeit über die Konfiguration und das kryoskopische Verhalten von Dekalolisomeren nur die Feststellung, daß die Unterschiede der Konzentrationsabhängigkeit am ausgeprägtesten in Cyclohexan und Benzol seien und dann abfallen in der Reihe Bromoform, Äthylenbromid, Dioxan. Das gleiche zeigen meine eigenen Messungen an Äthanol in Cyclohexan, Benzol und Dioxan. (s. Tab. 1, 2 und Abb. 10). Dieses unterschiedliche Verhalten ist einer Deutung ohne weiteres zugänglich, denn es entspricht dem verschiedenartigen Polcharakter der angewandten Lösungsmittel. Die polaren Moleküle des Bromoforms und des Äthylenbromids sowie die Moleküle des Dioxans mit ihren starken Partialdipolmomenten bewirken eine Entassoziation der Komplexe bezw. eine starke Änderung des Ordnungszustandes der gelösten Substanzen, während die dipollosen Moleküle des Cyclohexans und des Benzols die den Dekalolisomeren bzw. dem Alkohol eigene Art der Zusammenlagerung nur wenig stören. Für das Benzol besteht zwar infolge des Induktionseffektes ebenfalls eine erhöhte Wechselwirkung mit der Dipolgruppe der Moleküle, die Anlaß gibt zur Entassoziation der lockeren, höheren Solvate, die aber bei den Dekalolen, ähnlich wie bei den Alkoholen, zu einer charakteristischen Ausprägung dipolbegabter Zweier-, evtl. Dreiermoleküle führt. Da der Assoziationsgrad dieser Komplexe für eine bestimmte Konzentration bei Isomeren lediglich von der Packungsmöglichkeit abhängt, ist das Hervortreten großer sterischer Unterschiede auch im Benzol verständlich.

Da Cyclohexan nach Harms u. Frahm eine wesentlich geringere entassoziierende Kraft hat als Benzol, (Fehlen merklicher Induktionswechselwirkung) werden wir in Mischungen auch schwächerer Dipolsubstanzen als die organischen Säuren und Alkohole es sind, also z. B. bei Mischungen von Ketonen, Aminen usw. mit Cyclohexan eine Assoziation zu höheren Komplexen (Übermolekülen) erwarten. Schon die Alkohole zeigen, daß in Cyclohexan eine solche Zusammenlagerung zu höheren Komplexen (lockeren Solvaten) vor sich geht. (s. Tab. 1 u. Abb. 11): Bei einem Molenbruch von $c = 0{,}05$, wo wir in Benzol ziemlich genau Doppelmolekülbildung finden (Tab. 2 und Abb. 10), liegen für die Messung in Cyclohexan bereits wesentlich größere Assoziationsfaktoren vor, die auf eine weitere Zusammen-

[46]) Hückel, W., Kumetat, K., Preuß, W., Ann. 517, 229 (1935).

lagerung der (dipolbegabten) Doppelmoleküle zu höheren Komplexen — Vierermolekülen [47]) — schließen lassen [48]).

In der normal abfallenden Assoziation der homologen Reihe aliphatischer Alkohole bis zum Butanol tritt bei t-Butanol unterhalb eines Molenbruchs von $c = 0{,}03$ die überraschende Besonderheit stärkster Assoziation auf. Wahrscheinlich kommt es zur frühzeitigen Ausbildung der energetisch und räumlich begünstigten Konfiguration von Vierermolekülen; so wäre auch zu verstehen, warum oberhalb der genannten Konzentration eine weitere Zusammenlagerung kaum noch in Erscheinung tritt (s. Abb. 11). Dieses Verhalten kommt auch in der Molekularpolarisation zum Ausdruck (s. Chr. Hennings, Diss., Kiel 1935).

Messungen an anderen Substanzen als Alkoholen liegen in Cyclohexan nur in verhältnismäßig geringer Zahl vor; jedoch zeigen die wenigen vorhandenen Messungen an einem aromatischen Keton, dem Cyclohexanon, und an 2 stickstoffhaltigen Körpern, dem Anilin und dem Piperidin, sehr eindringlich ein verhältnismäßig hohes Molekulargewicht. Auf Grund von Dampfdruckmessungen konnte Moos [49]) erst kürzlich die Realität des hohen Molekulargewichtes von Anilin in Cyclohexan bestätigen. —

Eingangs konnte an einigen beispielhaften Vergleichen der Ergebnisse kryoskopischer Messungen mit den Ergebnissen aus anderen Methoden eine Übereinstimmung hinsichtlich der Assoziation niedermolekularer Substanzen bis zu mehrmolaren Konzentrationen der gelösten Substanzen nachgewiesen werden; in Verfolg dieses Resultates ergibt sich bei Betrachtung weiterer Stoffklassen auf Grund kryoskopischer Messungen eine Aufteilung der Dipolsubstanzen nach bestimmten Assoziationsgruppen, die auf Grund ihrer Reaktion gegenüber den Lösungsmitteln Benzol und Cyclohexan unterschieden werden können. Drei Haupttypen sind unter Berücksichtigung der aus Molekularpolarisationsmessungen geschaffenen Vorstellungen über Assoziationsformen sowie der aus Gasmessungen erhaltenen energetischen Daten zu unterscheiden:

1) Substanzen, die wie die organischen Säuren und Oxime nach außen weitgehend abgesättigte, durch Benzol nur sehr schwer dissoziierbare Doppelmoleküle bilden.

---

[47]) Die Einwirkung des Cyclohexans wird dabei in dem Sinne liegen, daß die Komplexe maximaler Dispersionswirkung bevorzugt sein werden, entsprechend der Bevorzugung der momentbegabten Komplexe durch das Benzol.

[48]) Es ersteht hier die Frage nach einer ganz bestimmten Abgrenzung des Molekülbegriffs in der Flüssigkeit, da die Möglichkeit besteht, daß die hier gefundenen lockeren Solvate bei der Messung der Orientierungspolarisation nicht merklich in Erscheinung treten.

[49]) Moos, Diss. Berlin 1931.

2) Substanzen, die wie die Alkohole, Nitrile, Anilide, Amide dipolbegabte Zweier- evtl. Dreiermoleküle zu bilden vermögen, die sich in Benzol deutlich ausprägen.
3) Substanzen, die wie die Ketone, Äther, Amine, Pyridine keine oder nur verschwindend wenig dipolbegabte Komplexe zu bilden vermögen und die weiterhin eine z. T. bedeutend herabgesetzte Wechselwirkung ihrer Dipolgruppen untereinander aufweisen, so daß höhere Komplexe nun noch in Cyclohexan existenzfähig sind. (Die Einteilung bewährt sich unter der Voraussetzung, daß man sie auf Konzentrationsbereiche bis zu etwa 4 molarer Lösung aufwärts beschränkt.)

Kann somit den Erhöhungen der aus kryoskopischen Messungen gefundenen Molekulargewichte im Sinne unserer Behauptung physikalische Realität zugebilligt werden, so muß noch geprüft werden, wie weit die bei einer Reihe von Substanzen beobachteten Unterschreitungen des theoretischen Molekulargewichtes bei kleinen Konzentrationen auf die Solvatation der gelösten Moleküle durch die Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen sind.

Die zu einer solchen Prüfung erforderliche quantitative Abschätzung der Solvatation wird nur dort möglich sein, wo einmal die gelöste Substanz selbst geringe Neigung zur Assoziation besitzt (kein schnell mit der Konzentration anwachsendes Molekulargewicht zeigt) und weiter das betrachtete Molekül groß genug ist, um eine merkliche Verminderung der Lösungsmittelmolekülzahl hervorzurufen.

Die Berechnung von Solvatationszahlen in Benzol soll versucht werden unter Zugrundelegung der auf Grund von Präzisionsbestimmungen der Schmelzwärme genau bekannten theoretischen molekularen Gefrierpunktserniedrigung von E = 5,07 [50]):

Berechnung der Zahl der solvatisierenden Moleküle:

(1) $\frac{m}{M} = a$ (Mole); $a \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$ = Zahl der gelösten Moleküle $\equiv a_n$

m = Gewicht der gelösten Substanz.

M = Molekulargewicht der gelösten Sustanz.

[50]) Grundsätzlich sollte nur die theoretische, mit Hilfe der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur des betreffenden Lösungsmittels errechnete Gefrierpunktserniedrigung den Berechnungen zugrunde gelegt werden. Voraussetzung ist dabei allerdings eine Präzisionsbestimmung der jeweiligen Schmelzwärme, die bis jetzt nur für Benzol vorliegt. Die hier diskutierten Beckmannschen Messungen wurden auf den neu bestimmten Wert der Benzolkonstanten umgerechnet. E = 5,069 s. Krauß, Ch. A., u. Vingee, R. A. J. Am. chem. Soc. 56, 511 (1934).

(2) $\frac{m_L}{M_L} = b$ (Mole); $b \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$ = theoretische Zahl der Lösungsmittelmoleküle $\equiv b_n$

m_L = Gewicht des Lösungsmittels.

M_L = Molekulargewicht des Lösungsmittels.

(3) $m_{L\,ber} = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{T \cdot M}$

(4) $\frac{m_{L\,ber}}{M_L} = b_x$; $b_x \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$ = tatsächliche Zahl der Lösungsmittelmoleküle $\equiv b_{nx}$

(5) $b_n - b_{nx} = C$

(7) $\frac{G}{a_n}$ = Zahl der solvatisierenden Moleküle pro Molekül (d. gel. Substanz).

In Tabelle 4 a sind die Ergebnisse der so berechneten Solvatationszahlen zusammengefaßt.

Tabelle 4 a.

Solvatationszahlen in Benzol.

Substanz in Benzol	Konzentration in Gew. %	ΔT	Solvatationszahl
Benzaldehyd	0,511	0,245	0,4
Acetophenon	0,948	0,405	2,9
Benzophenon	0,786	0,220	1,4
Kampfer	0,411	0,140	7,8
	0,752	0,260	9,0
	0,253	0,430	4,4
	1,845	0,630	3,0
Acetal	0,516	0,225	4,3
Äthylbenzoat	0,406	0,140	9,6
Benzaldoximäthyläther	0,465	0,165	10,3
Acetessigsäureäthylester	0,22	0,087	10,6
	0,595	0,245	17,0
Benzylalkohol	0,35	0,170	13,6
Dichlorhydrin	0,35	0,170	39,0
Naphtalin	1,078	0,440	4,5
Äthanol [51])	0,0744	0,084	6
	0,1690	0,194	14
	0,2024	0,230	9
	0,2200	0,254	13

Aus dem starken Schwanken der in Tab. 4 a angegebenen Werte für die Solvatationszahlen sehen wir, daß die Meßgenauigkeit bei den erforderlichen kleinen Konzentrationen nicht ausreichend ist, um quantitative Schlüsse auf die Zahl der solvatisierenden Moleküle

[51]) Die ΔT-Werte wurden einer eigenen Messung entnommen (s. Tab. 2).

ziehen zu können. Außerdem ist die Voraussetzung völlig idealen Verhaltens der gelösten Substanzen bei den gemessenen Konzentrationen in den seltensten Fällen erfüllt; nur in wenigen Fällen erfolgt mit wachsender Konzentration zunächst ein Abfall des Molekulargewichtes wie es zunehmender Verarmung an Lösungsmitteln entspräche. (vgl. z. B. Kampfer.)

Als Ergebnis wird man verzeichnen können, daß die Erniedrigung des Molekulargewichtes der Solvatation zugeschrieben werden kann, da für eine ganze Anzahl von Substanzen größenordnungsmäßig vernünftige Zahlen herauskommen. —

In diesem Zusammenhang wird man auch die Ergebnisse an höhermolekularen Stoffen betrachten müssen, die z. B. erhalten wurden an Cetylpalmitat[52]), an den oft erwähnten Ölsäure- und Tapsiasäure-Oleylestern in verschiedenen Lösungsmitteln[53]), mit denen sich in neuester Zeit auch Fredenhagen[54]), Hückel[55]) und Kratky[56]) auseinandersetzen, sowie an einer Reihe anderer Stoffe, bei denen erhebliche Unterschreitungen des theoretischen Molekulargewichtes gefunden wurden. Sowohl aus ebullioskopischen und kryoskopischen Messungen wie auch aus Messungen der Dampfdruckerniedrigung resultiert lediglich in hochverdünnten Lösungen normales Verhalten, während mit zunehmender Konzentration das Molekulargewicht abfällt. Meyer und Lühdemann erklären dieses Verhalten durch eine Vermehrung der „kinetisch wirksamen Teilchen", die hervorgerufen würde durch die Bewegung von Teilen der großen Moleküle, die sich wie Einzelteilchen verhalten sollen. Dabei ist aber nicht zu verstehen, wie eine solche freie Beweglichkeit auch noch in hochkonzentrierten Lösungen bestehen oder sich sogar noch verstärken soll. Zudem konnte Hückel[57]) statistisch begründen, daß Teile eines Moleküls, die nur innerhalb des Moleküls beweglich sind, nicht als freie Teilchen wirken können. In unserem Sinne müßte die Erniedrigung ebenfalls auf Solvatation zurückzuführen sein.

Es zeigt sich, daß bei der von Meyer und Lühdemann gemachten Annahme vollkommen freier Beweglichkeit der Moleküle schon in einer 10%igen Lösung (10 g Ester auf 100 g Lösungsmittel) sämtliche Lösungsmittelmoleküle zur Solvatation aufgebraucht sein müßten, wenn eine Solvatation vorläge, derart, daß 50 Moleküle Cyclohexan auf je

---

52) Eijkmann, Chem. Weekblad, 1, 47 (1903).
53) Meyer, K. H., u. Lühdemann, Helv. chim. acta 18, 307 (1935).
54) Fredenhagen, K., Ann. 523, 30 (1936).
55) Hückel, E., Z. f. Elektroch. 42, 753 (1936).
56) Kratky, O., u. Musil, A., Z. f. Elektroch. 43, 326 (1937).
57) Hückel, E., l. c.

1 Molekül Cetylpalmitat träfen. In einem solchen Falle wäre überhaupt jede Konzentrationsangabe physikalisch sinnlos, da Lösungsmittel im eigentlichen Sinne nicht mehr vorhanden ist. Will man nun nicht die Annahme einer verschwindend geringen Solvatation machen, bei der wahrscheinlich die Lösung als solche gar nicht existenzfähig wäre, so wird man annehmen müssen, daß trotz des gefundenen kleineren Molekulargewichtes eine Zusammenlagerung der gelösten Teilchen (Assoziation) in der Lösung erfolgt. Es erscheint diese Annahme auch deshalb besonders einleuchtend, da mit zunehmender Molekülgröße bis hinauf zu den Hochpolymeren dann eine einheitliche Linie wachsender Eigenassoziation bis zu kolloiden Teilchen entsteht. Außerdem klärt sich der Verlauf eines schwächer werdenden Abfalls im Molekulargewicht durch mit der Konzentration zunehmende Assoziation des gelösten Stoffes auf [58]).

B. Dampfdrucke binärer Gemische.

Der experimentelle Nachweis der Gleichartigkeit der Wirkung von Kraft und Gestalt in Gasen und Flüssigkeiten führte uns im 1. Teil der Arbeit zu bestimmten Schlußfolgerungen über den Ordnungszustand bestimmter Molekülarten in der flüssigen Phase. Einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Ordnungszustandes in Flüssigkeiten sollen die folgenden Messungen der Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische geben.

Jede makroskopische Eigenschaft von Flüssigkeitsgemischen ist eine Funktion des molekularen Verteilungszustandes ihrer Komponenten; alle individuellen Konstanten der Flüssigkeit gestatten daher eine mehr oder weniger gute Einsicht in den molekularen Feinbau der Flüssigkeiten; Messungen der Mischungswärmen, der Orientierungspolarisation und der Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten lassen in einfacher und übersichtlicher Weise Rückschlüsse auf den Einfluß der Gestalt der Teilchen sowie deren zwischenmolekulare Kraftwirkung zu. Während die Mischungswärmen [59]) wesentlich Aufschluß über die zwischenmolekularen Kräfte geben und während aus der Raumbeanspruchung [60]) daneben vorwiegend auf den Einfluß der Größe und Gestalt der Moleküle geschlossen werden kann, kann aus Messungen

[58]) Die Extrapolation eines Grenzwertes nach Meyer-Lühdemann erscheint, worauf auch Hückel hinweist, reichlich willkürlich.

[59]) Wolf, K. L., Pahlke, H. u. Wehage, K., Z. phys. Ch. (B) 28, 1 (1935), Frahm, H., Würzburger Diss. 1937.

[60]) Wolf, K. L., Frahm, H., Harms, H., Z. phys. Ch. (B) 36, 237 (1937).

der Orientierungspolarisation[61]) der Alkohole die unmittelbare Form der Zusammenlagerung der molekularen Teilchen zu „Übermolekülen" erkannt werden. Die genannten drei Erscheinungen zeigen für bestimmte Gruppen von Mischungen chemisch einheitlicher Flüssigkeiten eine charakteristische Konzentrationsabhängigkeit, die Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau der flüssigen Mischungen („molekularen Gemengen") zuläßt und zur Unterscheidung und Definition bestimmter Mischungstypen führte.

Nach K. L. Wolf können wir zwei Hauptgruppen „molekularer Gemenge", nämlich „Mischungen" und „Lösungen" deutlich unterscheiden, je nachdem deren freibewegliche kleinste Teilchen molekularer Größe geringe oder starke Wechselwirkung untereinander aufweisen; (vergl. Definition S. 3); dabei unterscheiden wir je nach dem molekularen Verteilungsgrad der Mischungspartner bei Vorliegen von „Mischungen" zweier Komponenten einmal die „molekular-molekularen Mischungen", bei denen die Durchmischung der Komponenten bis in die Teilchen von der Größe der Gasmoleküle getrieben ist und im anderen Falle „molekular-übermolekulare" und „übermolekular-übermolekulare Mischungen", bei denen die eine bezw. beide Komponenten in Form „zwei- oder mehrzähliger Übermoleküle" vorliegen.

Weniger anschaulich und schwieriger sind Rückschlüsse von dem Dampfdruck einer Flüssigkeit auf die molekulare Anordnung ihrer Teilchen, obwohl gerade von dieser Erscheinungsform ausgehend der erste Versuch einer molekularen Deutung des Ordnungszustandes der flüssigen Phase gemacht wurde[62]). Der Weg zu der bisher noch nicht vollkommen gelungenen Deutung der Erhöhung bezw. Erniedrigung der Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen wird sich zunächst eng anzulehnen haben an die bereits vorhandenen Ergebnisse auf Grund der oben genannten anderen Methoden: Es ist zu zeigen, in welcher Weise die aus diesen Methoden erkannten Molekülzusammenlagerungen eingehen in die Größe des Dampfdrucks; erst nach dem Gelingen einer solchen Einordnung wird der erweiterte Versuch, neue Erkenntnisse über den flüssigen Zustand unmittelbar auf Grund von Dampfdruckmessungen zu erlangen, gemacht werden können. —

Kinetisch gesehen ist der Dampfdruck bei Voraussetzung idealen Verhaltens der Moleküle im Dampf[63]) proportional derjenigen Zahl

[61]) Wolf, K. L., Herold, W., Z. phys. Ch. (B) 27, 58 (1934); Hennings, Chr., Z. phys. Ch. (B) 18, 267 (1935) u. Diss. Kiel 1935; Harms, H., l. c.

[62]) Dolezalek, Z. phys. Ch. (A) 64, 727 (1908).

[63]) Die geringe Assoziation der Moleküle im Dampf kann bei den Dampfdrucken bis 400 mm, die sich im allgemeinen bei den benutzten Meßtemperaturen ergaben, vernachlässigt werden (Assoziation kleiner als 5%).

der Moleküle, deren Geschwindigkeit so groß ist, daß sie die Anziehungszone der übrigen Moleküle überwinden können. Der Bruchteil der Moleküle, der von den in der Volumeinheit insgesamt vorhandenen Molekülen diese Bedingung erfüllt, ist aus dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bekannt. Es ergibt sich so für den Dampfdruck π die Beziehung [64]):

$$\pi = N'_{fl} RT \cdot e^{-\frac{\lambda_i}{RT}}$$

in der λ_i die Verdampfungswärme der Flüssigkeit, N'_{fl} die Zahl der Flüssigkeitsmoleküle pro cm³, (je mehr Flüssigkeitsmoleküle sich im cm³ überhaupt befinden, desto größer ist die Zahl der Moleküle mit großer Geschwindigkeit.) T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante darstellen. Der Dampfdruck ist also außer von der kinetischen Energie der allgemeinen Molekularbewegung, der Temperatur, in 1. Linie abhängig von den zwischenmolekularen Kräften, deren Wirksamkeit in der Formel durch die in der e-Potenz eingehende Verdampfungswärme zum Ausdruck kommt, in 2. Linie von der Größe und Gestalt der freibeweglichen Teilchen der Flüssigkeit, die gegeben ist durch die Zahl der Flüssigkeitsmoleküle in der Volumeinheit. Eine Diskussion der Ergebnisse aus Messungen binärer Gemische wird diese dreifache Abhängigkeit berücksichtigen müssen; allerdings variiert die Zahl der Moleküle im cm³ Flüssigkeit meist so wenig [65]), daß diese Abhängigkeit stark zurücktritt.

Ganz ähnlich, wie für die Auswertung der Dichtemessungen, legen wir für die Betrachtung des Dampfdrucks binärer Gemische eine Mischungsregel zugrunde, die es gestattet für jede Mischkonzentration den theoretischen Mischungsdruck zu berechnen, den das Substanzgemisch aufweisen würde, falls in dem Molekularzustand der beiden Flüssigkeiten keinerlei Veränderung vor sich ginge. Dieser theoretische Mischungsdruck ergibt sich zu:

$$\pi_{12} = c_1 \pi_1 + c_2 \pi_2,$$

wo π_1 und π_2 die Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten und c_1 und c_2 die zugehörigen Molenbrüche bedeuten.

---

64) Eucken, Lehrb. d. chem. Phys. 1930, S. 241.

65) Unter Molekülen der Flüssigkeit verstehen wir die freibeweglichen kleinsten Teilchen, die aus „ein- bis mehrzähligen Übermolekülen" bestehen können. Der durch den Zerfall evtl. vorhandener Übermoleküle zu erwartende Anstieg der Zahl der freibeweglichen Teilchen in der Volumeinheit wird wenigstens teilweise kompensiert durch die aus Dichtemessungen an Flüssigkeitsgemischen experimentell festgestellte größere Raumbeanspruchung der kleineren Moleküle.

Alle Abweichungen, die beim Mischen zweier Flüssigkeiten gegenüber dieser Mischungsregel auftreten, werden wir auf Änderungen der molekularen Verteilung zurückführen müssen.

Um einen sinnvollen Vergleich der Dampfdruckmessungen an verschiedenen Flüssigkeitsgemischen zu ermöglichen, wurden die absoluten Druckabweichungen von der Mischungsregel bezogen auf die Druckeinheit (1 mm) — eine Reduktion, die bei den Messungen der Raumbeanspruchung etwa der Umrechnung auf die Dichte 1 entsprechen würde — d. h. die absolute Druckabweichung $\Delta\pi$ wird dividiert durch den Mischungsdruck π_{12}

$$\Delta\pi_0 = \frac{\Delta\pi}{\pi_{12}}$$

Eine solche Reduktion ist bei dem Dampfdruck unter allen Umständen erforderlich, da sich einmal die Drucke der reinen Komponenten meist stark voneinander unterscheiden und weiterhin der Dampfdruck stark temperaturabhängig ist[66]). Zwecks unmittelbarer Vergleichbarkeit mit den entsprechenden Berechnungsarten bei den Mischungswärmen und Dichten wurden die reduzierten „prozentualen" Abweichungen dividiert durch die jeweilige Konzentration einer Komponente, d. h. es wurden die molaren Abweichungen einer Komponente im Dampfzustand berechnet[67]). Diese Abweichung ist zwar physikalisch nicht realisierbar — bei einer so hohen Dampfkonzentration träte bereits wieder Entmischung der Gasphase ein — wir erhalten aber ein anschauliches Bild des durch eine Komponente bedingten Größenverhältnisses der Abweichung[68]). Voraussetzung für diese Umrechnung ist, daß sich die Gase im idealen Zustand befinden, eine Annahme, die bei den hier diskutierten Drucken für die Umrechnung hinreichend erfüllt ist.

Eine Übersicht über die experimentellen Ergebnisse der Dampfdruckmessungen an Flüssigkeitsgemischen (eigene Messungen s. Tab. 10, 12—16, 19—22, 26—28) läßt auf Grund der Abweichungen von der Mischungsregel deutlich zwei Gruppen erkennen:

---

[66]) Die starke Temperaturabhängigkeit führt dazu, daß in bestimmten Temperaturintervallen bei allen Substanzen die absolute Abweichung mit steigender Temperatur ansteigt (die prozentuale Abweichung kann dabei bereits abnehmen!). Das Anwachsen der Absolutabweichung ist einem Verständnis unmittelbar nur schwer zugänglich.

[67]) Bezogen wird immer auf 1 Mol der erstgenannten Komponente.

[68]) Die Verwendung solcher anschaulicher, an sich physikalisch nicht realisierbarer Größen ist in der Physik durchaus üblich. Erwähnt sei z. B. die Größe der Äquivalentleitfähigkeit, die spez. Leitfähigkeit pro gr-Äquivalent des gelösten Stoffes (Elektrolyten).

a) Die eine Gruppe zeigt genau wie bei den Mischungswärmen und Dichten nur geringe Abweichungen von dem theoretisch errechneten Druck. Die auf 1 Mol einer Komponente bezogenen Änderungen der Druckerhöhung hängen in einfachster Weise von der Konzentration ab, sie zeigen einen mit zunehmender Konzentration der Bezugskomponente fast linearen Verlauf. Es sind das z. B. die Gemische der Kohlenwasserstoffe Benzol-Hexan, Benzol-Cyclohexan, Hexan-Cyclohexan (s. Abb. 12), der Grenzkohlenwasserstoffe Butan-Pentan usw. und die Mischung von Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol.
b) Die andere Gruppe, Gemische von Alkoholen, Ketonen oder sonstigen Dipolsubstanzen mit Kohlenwasserstoffen zeigt demgegenüber wie bei den Mischungswärmen und Dichten eine erheblich größere, vielfach stark unsymmetrische Abweichung (pro Mol Mischung); die auf jeweils ein Mol einer Komponente bezogenen Abweichungen zeigen einen bei kleinen Konzentrationen sehr steilen Anstieg der ($\Delta \Pi_0$, c)-Kurven, während die Kurven bei höheren Konzentrationen einen flachen, nur wenig von der Nullage abweichenden Verlauf aufweisen. (s. Abb. 13—15).

In groben Umrissen gesehen zeichnen sich also auch im Dampfdruck binärer Gemische die zwei grundsätzlich verschiedenen Substanzarten ab:
a) Substanzen, die wie Benzol, Cyclohexan, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff usw. aus Strukturelementen aufgebaut sind, die auch bei höheren Konzentrationen nicht in der Lage sind einigermaße stabile Komplexe aufzubauen. Sie stellen sich uns auch nach Ausweis der Dampfdrucke dar als Typen „molekularer Mischungen".
b) Substanzen, die aus Strukturelementen mit verschiedenartigen Kraftwirkungen zusammengesetzt sind, wie z. B. die von uns untersuchten Alkohole oder Ketone. Die Mischungen dieser Flüssigkeiten mit Kohlenwasserstoffen stellen sich uns dar als „molekular-übermolekulare Mischungen."

Eindeutigkeit der Zuordnung auf Grund der genannten verschiedenartigen Größe der Abweichungen von der Dampfdruckmischungsregel besteht indes nur insoweit, als die Scheidung der „molekular-übermolekularen Mischungen" von den anderen Mischungstypen unbedingt möglich ist, denn wie die „molekular-molekularen Mischungen" zeigen auch „übermolekular-übermolekulare Mischungen" wie z. B. Methanol-Äthanol oder „Lösungen" wie Alkohol-Äther, Aceton-Äther, Äther-Benzol usw. eine geringe Abweichung von dem theoretisch errechneten Mischungsdruck. Der Charakter dieser Gemenge als „Mischung" oder „Lösung" kann jedoch ebenfalls aus

Dampfdruckmessungen allein abgeleitet werden. Als Beispiel sei hier der Übergang von „übermolekularer Mischung" zu „molekularer Lösung" bei Gemengen von Äthanol mit einer Reihe von Mischungspartnern genannt. (s. Abb. 13) Äthanol-Cyclohexan verhält sich wie eine „Übermolekulare Mischung", Äthanol-Schwefelkohlenstoff nähert sich bereits dem Typ einer „Lösung" und Äthanol-Äther werden wir bereits als „molekulare Lösung" ansprechen können.

Die kurze Übersicht über die allgemeine Konzentrationsabhängigkeit der auf 1 Mol einer Komponente bezogenen Dampfdrucke in Mischungen zeigt, daß Dampfdrucke grundsätzlich in genau der gleichen Art und Weise wie Mischungswärmen und Dichten Auskunft geben über den Ordnungszustand der Moleküle der Mischungspartner. Wie weit diese Schlüsse im einzelnen zu speziellen Ergebnissen führen können, wie sich insbesondere an verschiedenen Mischungstypen der Einfluß der Gestalt der Moleküle (Sterischer Bau), der zwischenmolekularen Kraftwirkung (Einfluß des Mischungspartners) und der Molekularbewegung bemerkbar macht, soll im folgenden an einigen Beispielen besprochen werden.

Mischungen dipolloser Flüssigkeiten (mit größenordnungsmäßig gleichen zwischenmolekularen Kräften.)

Bei Gemischen dipolloser oder schwacher Dipolsubstanzen muß die in fast allen Fällen zu beobachtende zwar kleine, aber positive Abweichung vom theoretischen Mischungsdruck immer auf eine räumliche Aufweitung der einen Komponente durch die andere zurückgeführt werden. Allerdings wird es nicht immer ganz leicht sein, die feineren Abstufungen in der Absolutgröße völlig eindeutig zu erklären, da eine quantitative Trennung bislang noch nicht möglich ist. Die Schwierigkeit einer Deutung kleinerer Unterschiede in den Abweichungen beweist z. B. ein Vergleich der Absoluthöhen der Dampfdruckabweichung der Gemische der drei Substanzen Hexan, Cyclohexan und Benzol (s. Tab. 26—28 und Abb. 12).

Die geringste Druckabweichung zeigt das System Hexan-Cyclohexan. Der Aufweitung des Cyclohexans durch die sperrigen Hexanmoleküle steht die Kontraktion durch die stärkeren zwischenmolekularen Kräfte des Hexans [69]) gegenüber, so daß sich beide Effekte kompensieren werden. Benzol mit der dichtesten Packung und dem schwächsten Kraftfeld der Moleküle wird durch die beiden Substanzen am stärksten aufgeweitet, zeigt daher auch die größte Erhöhung des Dampfdrucks; dabei wäre zunächst auf Grund der Molekülgröße des

[69]) vgl. Gasdruckmessung Abb. 4.

Hexans die größte Abweichung durch das Hexan zu erwarten. Die stärker solvatisierende Wirkung der Hexanmoleküle [70]) bewirkt indes eine Erniedrigung der Abweichung, die offenbar, wie die Messung zeigt, bei kleineren Benzolkonzentrationen von c = 0,5 abwärts so stark ist, daß eine Umkehr der absoluten Höhen der Druckabweichung bei den Gemischen Benzol-Cyclohexan und Benzol-Hexan resultiert. Möglich ist jedoch, daß ein Teil des Benzols einfach die Zwischenräume des Hexans ausfüllt, daß also die sterische Möglichkeit dichterer Packung das Primäre ist. Wir sehen, daß selbst an den so genau untersuchten Kohlenwasserstoffen, deren molekulare Kraftwirkung aus der Gasmessung (s. o.) bekannt ist, eine gewisse Willkür in der Deutung bestehen bleibt. Mit wachsender Temperatur wird die Verschiedenartigkeit des Einflusses von Kraft und Form der Moleküle immer mehr abnehmen. Die Substanzen nähern sich dem Verhalten zweier idealer Gase, bei denen spezielle Unterschiede des Stoffcharakters nicht mehr hervortreten. Wir müssen daher erwarten und die Messungen bestätigen es, (s. Tab. 26—28), daß die an sich kleinen Abweichungen mit wachsender Temperatur weiter abnehmen.

Messungen an Dipol-dipollosen Flüssigkeitsgemischen.

Bei Betrachtung dipol-dipolloser Flüssigkeitsgemische geht vorwiegend der Assoziationszustand der Dipolkomponente und der Solvatationszustand der dipollosen Mischungspartner ein. Die große Empfindlichkeit der Assoziation und Solvatation gegen eine Veränderung der Gestalt der polaren Moleküle (Untersuchung der homologen Reihe der Alkohole) und der zwischenmolekularen Kraftwirkung (Wechsel des Mischungspartners bei Festhalten einer Dipolkomponente) bedingt eine eindeutigere Zuordnung zu dem verschiedenartigen Einfluß von Kraft und Form der Teilchen als bei den Gemischen dipolloser Flüssigkeiten.

a) Einfluß des Mischungspartners.

Jeder dipolfreie Mischungspartner einer Dipolflüssigkeit bewirkt eine Entassoziation der Übermoleküle der Dipolsubstanz, was eine Erhöhung des Dampfdruckes mit sich bringen sollte; demgegenüber steht auf der anderen Seite die Solvatation, die zur Bildung von Komplexen der Moleküle mit den Molekülen der dipollosen Komponente führt, und das bedeutet eine Erniedrigung des gesamten Dampfdruckes. Die Überlagerung dieser beiden Einflüsse bestimmt den ex-

[70]) Wolf, K. L., Frahm, H., Harms, H., l. c.

perimentell ermittelbaren Dampfdruck des Flüssigkeitsgemisches. Das Experiment zeigt, daß bei gleichem Alkohol in allen Fällen die zunehmende Solvatation eine zunehmende Erniedrigung der positiven Druckabweichung bewirkt: Die ($\Delta \Pi_0$, c)-Kurven zeigen in völliger Übereinstimmung mit den Messungen der Raumbeanspruchung und der Mischungswärmen eine zunehmende Verflachung in der Reihe Cyclohexan, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther (entsprechend einem Übergang von der „übermolekularen Mischung" zur „molekularen Lösung) (s. Tab. 12—17 Abb. 13). Noch stärker ausgeprägt ist die Abhängigkeit vom Mischungspartner beim Aceton, bei dem die vollkommen analoge Aufeinanderfolge Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Chloroform vorliegt. (s. Tab. 21—25 u. Abb. 15). Die gefundene Reihenfolge der Abhängigkeit vom Mischungspartner läßt sich ebenso verstehen wie bei den genannten anderen Methoden. Die geringste Wechselwirkung mit den Dipolmolekülen zeigen die Substanzen Cyclohexan und Hexan, deren Moleküle im wesentlichen nur Dispersionskräfte betätigen können. Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff treten mit ihren großen Partialdipolmomenten in unmittelbare Wechselwirkung mit der OH- bezw. CO-Gruppe des Dipolmoleküls. Das stark anisotrop polarisierbare Benzol ermöglicht starkes Hervortreten induktiver Kräfte; die gegenüber den Alkoholen noch verstärkte Solvatation des Benzols beim Aceton (s. Abb. 15) erscheint auf Grund des erhöhten Dipolmoments der CO-Gruppe verständlich. Bei dipolbegabten Mischungspartnern wie Äther und Chloroform ist die Wechselwirkung mit den Alkohol- oder Ketonmolekülen naturgemäß noch wesentlich größer als bei den genannten dipollosen Substanzen; erkennbar wird dies bei dem Gemisch Aceton-Chloroform (s. Abb. 15) an der Unterschreitung des theoretischen Mischungsdruckes.

Sterischer Bau.

Der Einfluß der verschiedenartigen Molekülgestalt auf die Assoziation einer Komponente wird ersichtlich aus Messungen der verschiedenen homologen Alkohole in Hexan oder Cyclohexan, in denen sich die Eigenart dieser Substanzen am deutlichsten abzeichnet. Wir finden einen Abfall der Dampfdruckerhöhung in der Reihe Methanol, Äthanol, Isopropanol[71]) (s. Tab. 10, 12, 19, Abb. 14), also eine

[71]) Die Messungen an n-Propanol, n- und t-Butanol in Cyclohexan bzw. Hexan werden in Angriff genommen. Eine Messung dieser Substanzen war nicht mehr möglich, da die Apparatur während der Messung am System Äthanol-Schwefelkohlenstoff durch eine Explosion vollkommen zerstört wurde.

Bestätigung bekannter Aussagen über die Abnahme der Assoziation bei Verlängerung bzw. Verzweigung der aliphatischen Kette.

Temperatureinfluß.

Zur Durchführung einer schlüssigen Betrachtung der Temperaturabhängigkeit sind Messungen der Mischungswärmen in ausreichender Zahl noch nicht vorhanden. Es hat jedoch auf Grund des vorhandenen vergleichbaren Materials den Anschein, als ob sich bei Messungen der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks bei hohen Konzentrationen der Dipolkomponente eine individuelle Eigenart des Dampfdruckes flüssiger dipol-dipolloser Gemische bemerkbar macht.

In Flüssigkeitsgemischen der Alkohole mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zeigen sich bei Alkoholkonzentrationen oberhalb $c = 0{,}02$ in einem Temperaturbereich von 20—40° ansteigende negative Mischungswärmen, deren Anstieg zurückgeführt werden muß auf eine verstärkte Abnahme der gegenüber der Alkoholassoziation energetisch schwächeren Solvatation der Kohlenwasserstoffe in dem genannten Temperaturbereich [72]). Dampfdruckmessungen an den gleichen Gemischen zeigen dagegen von $c = 0{,}2$ ab nicht, wie es zunächst erwartet werden sollte, einen entsprechenden Anstieg der Druckabweichungen — eine Verringerung der Solvatation müßte sich äußern in einer Erhöhung des Dampfdrucks — sondern einen deutlich ausgeprägten Abfall. Den Grund für diesen Unterschied sehen wir darin, daß die Aufweitung der Kohlenwasserstoffe, die nach Ausweis der Partialdruckmessungen in dem genannten Konzentrationsbereich den wesentlichen Beitrag zur Gesamterhöhung des Dampfdruckes liefern, infolge des zunehmenden Zerfalls der großen Alkoholkomplexe zurückgeht. Die durch eine geringere Aufweitung [73]) bedingte Erniedrigung des Drucks ist offenbar größer als der den Druck erhöhende Einfluß abnehmender Solvatation.

---

[72]) Wolf, K. L., Frahm, H., Harms, H., l. c.

[73]) Diese braucht makroskopisch bei Messung der Raumbeanspruchung nicht in Erscheinung treten, da die Alkoholkomplexe zerfallen und das Volumen erhöhen.

IV. Schlußbemerkung.

Im 1. Teil der Arbeit konnten grundlegende von K. L. Wolf entwickelte Vorstellungen über die entassoziierende Wirkung von Mischungspartnern auf Dipolsubstanzen durch den experimentellen Nachweis erhöhter Assoziation im Gaszustand bestätigt werden. Der Nachweis der Gleichartigkeit der Wirkungen von Kraft und Form in der gasförmigen und flüssigen Phase ließ Rückschlüsse zu auf die Wechselwirkung von Molekülen in dipollosen Flüssigkeiten und in verdünnten Lösungen von Dipolsubstanzen. Für eine Reihe von Substanzen wurden bestimmte Erkenntnisse über ihren molekularen Verteilungsgrad gewonnen, die jetzt an Hand anderer Meßmethoden eine Präzision unserer Kenntnisse über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten ermöglichen. Im 2. Teil der Arbeit konnte auf Grund von Dampfdruckmessungen dipol-dipolloser Flüssigkeitsgemische eine qualitative Übereinstimmung mit den aus Messungen der Orientierungspolarisation, der Mischungswärmen und der Raumbeanspruchung gewonnenen Vorstellungen über die Zusammenlagerung und Bindefestigkeit der Moleküle erzielt werden. Es wurde damit ein Weg zur Deutung des molekularen Ordnungszustandes flüssiger Gemische auf Grund von Dampfdruckmessungen eröffnet.

Die Kenntnis der Art der Zuordnung von Gas- und Dampfdruck zu dem Verhalten der Materie in der flüssigen Phase gibt Richtung für weitere Messungen, deren Fortführung an Dampfdrucken binärer Gemische in unserem Laboratorium beabsichtigt ist.

Vorliegende Arbeit wurde im April 1935 im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Kiel begonnen und im hiesigen phys.-chem. Laboratorium fortgesetzt und abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf spreche ich meinen besonderen Dank aus für das große Interesse, das er mir stets entgegenbrachte.

Ich danke der „Deutschen Forschungsgemeinschaft" für die Bereitstellung von Mitteln zum Bau der Apparatur sowie Herrn Prof. Dr. Harms für die Überlassung eines Kathetometers.

Tabelle 1.

Kryoskopische Messungen in Cyclohexan.

Erstarrungspunkt 6,08°

E = 20,2 (Landolt-Börnstein).

$c_{Alkohol}$	ΔT	f	$c_{Alkohol}$	ΔT	f
	Methanol.			i.Propanol.	
0,0094	1,029	2,19	0,0047	0,648	1,76
0,0142	1,201	2,71	0,0108	1,108	2,35
0,0254	1,637	3,85	0,0515	3,344	3,89
0,0404	2,071	4,90			
	Äthanol.			s-Butanol.	
			0,0064	0,878	1,77
0,0010	0,276	1,042	0,0230	2,048	2,74
0,0028	0,555	1,395	0,0406	3,139	3,23
0,0048	0,742	1,52			
0,0068	0,900	1,84		t-Butanol.	
0,0139	1,340	2,55	0,0011	0,149	1,74
0,0288	2,055	3,48	0,0054	0,384	3,50
0,0294	2,059	3,52	0,0150	0,953	3,82
0,0574	3,100	4,72	0,0166	0,051	3,82
			0,0313	1,955	3,97
	n.Butanol.		0,0721	4,497	4,15
0,0053	0,743	1,68			
0,0190	1,629	2,89			
0,0372	2,532	3,66			
0,0601	3,898	4,20			

Tabelle 2.

Kryoskopische Messungen von Äthanol in Benzol und Dioxan.

Erstarrungsp.$_{Benzol}$ = 5,45 E = 5,07 (L. B.)

Erstarrungsp.$_{Dioxan}$ = 11,67 E = 4,75 (L. B.)

$c_{C_2H_5OH}$	ΔT	f	$c_{C_2H_5OH}$	ΔT	f
0,0012	0,084	0,976	0,0017	0,087	0,950
0,0029	0,194	0,959	0,0040	0,231	0,977
0,0033	0,230	0,969	0,0072	0,367	1,030
0,0036	0,254	0,954	0,0179	0,941	1,036
0,0103	0,609	1,110	0,0302	1,577	1,069
0,0203	0,997	1,35	0,0504	2,566	1,113
0,0282	1,228	1,53			
0,0376	1,439	1,76			
0,0531	1,766	2,06			

Siedekurven von Äthanol und Benzol in Pentan.

Äthanol-Pentan. (744 mm)

$c_{C_2H_5OH}$	t_s	$c_{C_2H_5OH}$	t_s	$c_{C_2H_5OH}$	t_s
0	30,27	0,2657	29,46	0,8026	37,27
0,0636	29,62	0,4052	29,83	0,8866	48,28
0,1216	29,37	0,5368	30,49	0,9589	65,72
0,1318	28,96	0,6356	31,77	0,9917	76,28
		1	77,62		

Benzol-Pentan. (743 mm)

$c_{C_6H_6}$	t_s	$c_{C_6H_6}$	t_s	$c_{C_6H_6}$	t_s
0	30,22	0,4597	41,29	0,6875	49,79
0,0798	31,86	0,8331	59,27	0,9638	74,08
0,2400	35,51	0,8944	65,12	1	79,32

Tabelle 3.

Methanol. (M = 32,032)

m	t	p	V	M′	100α′
0,1156	12,69	59,54	1073,6	32,24	1,2
	14,48	60,05	1073,6	32,16	0,8
	16,63	60,55	1073,7	32,13	0,6
	20,56	61,45	1073,8	32,09	0,3
	27,28	63,00	1074,0	32,01	
	33,26	64,13	1074,2	32,07	
	37,04	64,99	1074,3	32,03	
	41,02	65,75	1074,4	32,06	
	46,70	66,99	1074,5	32,03	
	50,11	67,65	1074,6	32,04	
0,2430	25,63	128,24	1074,4	32,85	5,0
	26,53	129,37	1074,5	32,67	3,4
	28,84	130,88	1074,6	32,54	3,1
	31,30	132,26	1074,6	32,46	2,6
	33,64	133,46	1074,7	32,42	2,5
	36,82	135,02	1074,8	32,36	2,1
	40,15	136,58	1074,8	32,34	1,9
	42,88	138,14	1074,9	32,25	1,4
	46,03	139,75	1075,1	32,19	1,0
	50,20	141,31	1075,2	32,17	0,8
0,3722	37,13	203,46	1075,6	32,91	5,4
	39,15	205,57	1075,6	32,78	4,6
	41,36	207,66	1075,7	32,67	4,0

m	t	p	V	M′	100α′
	43,85	209,89	1075,8	32,58	3,6
	46,21	212,13	1075,8	32,48	2,8
	47,88	213,52	1075,9	32,43	2,6
	50,13	215,15	1076,0	32,40	2,5
0,4448	40,63	244,51	1076,1	33,08	6,4
	39,41	243,21	1076,0	33,12	6,7
	42,09	246,72	1076,2	32,92	5,5
	44,59	249,47	1076,3	32,82	4,9
	47,80	252,47	1076,4	32,76	4,5
	50,20	254,94	1076,5	32,68	4,1
0,4741	41,56	261,01	1076,5	33,11	6,5
	43,96	263,94	1076,6	32,99	5,8
	46,28	266,72	1076,7	32,88	5,2
	48,39	268,83	1076,8	32,82	4,9
	50,14	270,95	1076,8	32,76	4,5
0,5463	44,29	301,52	1077,7	33,28	7,5
	46,06	304,09	1077,8	33,18	6,9
	48,30	307,26	1078,0	33,06	6,2
	49,30	308,74	1078,0	33,01	6,1
	50,58	310,02	1078,1	33,00	5,9
0,6066	47,32	336,80	1085,2	33,17	6,9
	48,89	339,51	1085,2	33,06	6,2
	50,04	340,83	1085,3	33,05	6,2
0,6911	50,50	387,51	1085,3	33,17	6,9
		t-Butanol. (M = 74,08)			
0,3622	42,07	88,30	1083,3	74,44	
	45,20	89,65	1083,3	74,04	
	49,99	91,10	1083,4	74,00	
0,3738	39,20	91,02	1074,5	74,45	1,0
	44,30	92,56	1074,7	74,39	0,8
	49,95	94,40	1075,0	74,21	0,4

Tabelle 4.

Äthanol. (M = 46,048)

m	t	p	V	M′	100α′
0,1597	25,58	60,05	1073,9	46,20	0,7
	29,35	60,87	1073,9	46,09	0,2

m	t	p	V	M′	100α′
	32,85	61,64	1073,9	46,04	
	35,27	62,12	1074,0	46,04	
	38,12	62,75	1074,1	46,00	
	43,42	63,81	1074,2	46,00	
	48,08	64,73	1074,3	46,00	
0,2345	33,85	90,39	1074,3	46,23	0,8
	34,51	90,59	1074,3	46,23	0,8
	36,88	91,36	1074,5	46,18	0,6
	43,19	93,23	1074,6	46,18	0,5
	46,50	94,19	1074,7	46,18	0,5
	50,02	95,30	1074,8	46,15	0,5
0,3166	39,66	122,77	1084,9	46,37	1,4
	42,28	124,01	1085,0	46,28	1,0
	45,77	126,01	1085,1	46,25	0,9
	49,94	127,10	1085,2	46,26	0,9
0,3827	42,77	149,57	1075,3	46,87	3,5
	44,00	150,39	1075,4	46,80	3,2
	44,79	150,97	1075,4	46,74	2,9
	45,75	151,46	1075,4	46,72	2,9
	46,78	151,97	1075,5	46,71	2,8
	47,99	152,70	1075,5	46,67	2,6
	50,22	153,80	1075,6	46,64	2,5
0,4772	47,25	187,59	1076,0	47,24	5,0
	47,80	188,55	1076,1	47,07	4,4
	48,89	189,53	1076,2	46,98	4,0
	50,10	190,36	1076,2	46,95	3,9

Tabelle 5.

Aceton. (M = 58,048)

m	t	p	V	M′	100α′
0,1969	20,08	58,81	1084,0	56,50	
	25,00	59,83	1084,2	56,45	
	29,96	60,88	1084,4	56,40	
	40,04	62,98	1084,6	56,32	
	45,05	63,95	1084,7	56,35	
	49,96	64,86	1084,8	56,41	
0,3015	25,22	90,56	1084,0	57,17	
	32,34	92,88	1084,3	57,06	
	40,04	95,22	1084,6	57,04	
	45,07	96,68	1084,7	57,07	
	50,03	98,32	1084,8	56,99	

m	t	p	V	M′	100α′
0,4538	24,06	134,47	1084,2	57,89	
	29,97	137,05	1084,3	57,74	
	40,00	141,94	1084,6	57,59	
	50,03	146,50	1084,8	57,57	
0,5804	19,97	167,41	1084,0	58,49	1,5
	25,01	170,70	1084,2	58,34	1,0
	29,97	173,74	1084,3	58,27	0,7
	40,00	179,92	1084,5	58,11	0,2
	44,96	182,93	1084,6	58,06	0,0
	49,92	185,78	1084,8	58,05	0,0
0,6008	20,04	173,57	1084,0	58,41	1,2
	25,01	176,85	1084,2	58,29	0,8
	29,96	179,90	1084,3	58,24	0,7
	35,05	183,24	1084,5	58,13	0,3
	39,95	186,37	1084,6	58,06	0,0
	50,00	192,44	1084,8	58,01	0,0
0,6668	25,06	195,45	1084,2	58,54	1,7
	29,98	198,87	1084,3	58,48	1,5
	40,07	206,20	1084,5	58,30	0,7
	49,96	213,16	1084,8	58,12	0,3
1,0001	40,02	306,64	1084,5	58,72	2,2
	45,03	312,01	1084,6	58,63	2,0
	50,00	317,70	1084,8	58,48	1,5
1,2351	40,16	375,49	1084,5	59,28	4,2
	44,99	382,00	1084,6	59,16	3,8
	49,94	388,72	1084,8	59,04	3,3
1,4437	45,00	442,02	1085,2	59,74	5,7
	50,01	449,86	1085,3	59,62	5,3
1,6283	50,02	501,30	1084,8	60,35	7,6

Tabelle 6.

Methanol-Benzol.

m_{CH_3OH}	$m_{C_6H_6}$	t	p	V	100α′
0,3425	0,5716	45,10	325,89	1085,4	2,5
		49,93	332,18	1085,5	2,4
0,2180	0,9746	47,26	347,43	1085,4	1,9
		48,53	349,16	1085,4	1,7
		49,55	350,57	1085,5	1,6
		50,45	351,40	1085,5	1,6

Methanol-Hexan.

m_{CH_3OH}	$m_{C_6H_{14}}$	t	p	V	$100\alpha'$
0,1860	1,1939	43,16	351,28	1085,1	0,9
		46,10	354,65	1085,2	0,9
		47,78	356,38	1085,3	0,8
		50,00	359,08	1085,3	0,9
		50,83	360,43	1085,3	0,7
0,1319	1,1432	39,99	307,12	1085,1	1,1
		44,97	312,28	1085,2	1,2
		49,96	317,53	1085,3	0,9
		50,60	318,14	1085,3	0,9

Tabelle 7.

n-Hexan. (M = 86,112)

(aus Petroleum)

m	t	p	V	M′	$100\alpha'$
0,8022	31,55	161,98	1082,9	86,90	1,8
	34,53	163,56	1083,0	86,89	1,8
	37,15	165,15	1083,0	86,79	1,6
	40,71	167,09	1083,2	86,75	1,5
	41,60	167,76	1083,2	86,64	1,3
	43,57	168,81	1083,2	86,64	1,2
	46,36	170,51	1083,3	86,50	0,9
	48,17	171,51	1083,3	86,46	0,9
	49,70	172,15	1083,4	86,54	1,0
0,9338	33,68	189,30	1082,9	87,16	2,4
	34,06	189,73	1083,0	87,06	2,2
	35,91	190,92	1083,0	87,04	2,1
	38,13	192,43	1083,2	86,96	2,0
	40,29	193,81	1083,2	86,95	1,9
	44,51	196,30	1083,3	86,90	2,0
	49,98	200,01	1083,4	86,80	1,7
1,0636	39,95	218,90	1084,5	87,48	3,1
	49,92	226,42	1084,8	87,24	2,6
	45,11	222,68	1084,6	87,40	3,0
1,1501	38,12	235,33	1082,0	87,77	3,6
	39,74	236,69	1082,1	87,62	3,4
	44,51	240,54	1082,4	87,51	3,2
	49,06	243,73	1082,9	87,55	3,3
	50,00	244,67	1083,0	87,46	3,1
1,2658	40,02	259,56	1083,1	88,19	4,7
	50,04	268,87	1083,5	87,71	3,7

m	t	p	V	M′	100α′
1,3691	39,86	279,02	1083,5	88,40	5,2
	40,92	280,05	1083,5	88,37	5,1
	41,96	281,40	1083,6	88,23	4,8
	43,08	282,63	1083,6	88,16	4,6
	44,52	283,82	1083,6	88,19	4,7
	46,57	285,88	1083,7	88,11	4,5
	48,06	287,42	1083,7	88,04	4,4
	49,15	288,68	1083,8	87,95	4,2
1,5740	50,02	331,99	1083,5	88,19	4,7

n-Hexan. (M = 86,112)
(synthetisch aus Propylbromid)

m	t	p	V	M′	100α′
0,8914	38,24	183,22	1083,0	87,25	2,6
	40,00	184,28	1083,1	87,21	2,5
	43,38	186,18	1083,1	87,26	2,6
	49,75	190,34	1083,3	87,05	2,2
0,1126	36,83	225,84	1083,0	87,93	4,2
	40,22	228,27	1083,1	87,94	4,2
	41,26	229,21	1083,1	87,86	4,0
	45,42	232,29	1083,2	87,84	3,9
	47,64	233,76	1083,3	87,89	4,1
	49,90	235,35	1083,4	87,90	4,1

Tabelle 8.

Cyclohexan. (M = 84,096)

m	t	p	V	M′	100α′
0,4043	25,01	82,58	1083,9	84,10	0,0
	30,79	84,17	1084,1	84,07	0,0
	35,42	85,41	1084,2	84,10	0,0
0,6452	36,70	136,24	1084,2	84,45	0,8
	40,09	137,79	1084,3	84,35	0,6
	42,98	138,90	1084,4	84,49	1,0
	45,42	140,09	1084,5	84,42	0,7
	49,99	142,10	1084,6	84,42	0,7
0,6540	35,08	137,06	1084,2	84,52	1,0
	40,17	139,17	1084,3	84,40	0,7
	42,91	140,76	1084,3	84,43	0,8
	44,99	141,60	1084,4	84,48	0,9
	50,00	144,00	1084,5	84,40	0,6
0,7187	39,40	152,65	1085,4	84,61	1,2
	46,20	156,08	1085,6	84,52	1,0
	48,78	157,35	1085,6	84,51	1,0
	50,20	158,04	1085,7	84,50	0,9

m	t	p	V	M′	100α′
0,8612	41,10	183,24	1085,3	84,89	1,9
	44,91	185,16	1085,4	85,02	2,2
	46,94	186,61	1085,4	84,90	1,9
	48,78	187,74	1085,4	84,86	1,8
	50,22	188,62	1085,5	84,84	1,8
0,8621	45,04	185,83	1084,7	84,90	1,9
	50,08	188,96	1084,9	84,80	1,7
0,9462	43,76	202,80	1085,3	85,02	2,2
	45,88	204,10	1085,4	85,04	2,2
	46,99	204,88	1085,4	85,00	2,1
	48,40	205,74	1085,4	85,01	2,2
	49,99	206,72	1085,5	85,02	2,2
0,9493	43,23	202,78	1085,3	85,15	2,5
	45,07	204,02	1085,4	85,14	2,4
	47,26	205,33	1085,4	85,17	2,5
	48,20	205,94	1085,4	85,16	2,5
	50,00	207,21	1085,5	85,11	2,4
0,9872	47,56	213,86	1085,4	85,08	2,3
	50,20	215,66	1085,5	85,05	2,3
1,0338	46,60	222,97	1084,4	85,25	2,7
	48,36	224,31	1084,5	85,20	2,6
	50,26	225,54	1084,5	85,22	2,7
1,1137	47,52	240,69	1084,4	85,32	2,9
	48,97	241,66	1084,4	85,36	3,0
	50,10	242,55	1084,5	85,33	2,9
1,1485	48,86	249,11	1084,4	85,38	3,0
	50,07	250,10	1084,5	85,35	2,9
1,1782	48,92	255,40	1085,4	85,44	3,2
	49,81	256,07	1085,5	85,46	3,2
	50,85	256,79	1085,5	85,48	3,2

Tabelle 9.

Benzol. (M = 78,048)

m	t	p	V	M′	100α′
0,1901	18,27	40,86	1084,5	77,96	
	20,87	41,21	1084,6	77,98	
	25,13	41,80	1084,6	77,98	
0,4188	29,20	93,18	1084,5	78,14	0,2
	32,66	94,14	1084,6	78,22	0,4
	37,22	95,66	1084,7	78,12	0,2
	40,05	96,47	1084,9	78,15	0,3
	42,89	97,38	1084,9	78,12	0,2
	45,57	98,16	1085,0	78,16	0,3
	49,92	99,56	1085,1	78,10	0,1

m	t	p	V	M′	$100\alpha'$
0,7074	38,44	161,48	1085,2	78,44	1,3
	44,18	164,60	1085,3	78,36	0,8
	46,80	166,05	1085,4	78,31	0,7
	48,61	166,96	1085,4	78,32	0,7
	50,00	167,70	1085,5	78,31	0,7
0,7453	39,07	170,11	1085,2	78,60	1,4
	42,90	172,24	1085,3	78,58	1,4
	44,26	173,08	1085,3	78,53	1,2
	46,52	174,31	1085,4	78,53	1,2
	48,58	175,45	1085,5	78,51	1,2
	50,68	176,67	1085,5	78,48	1,1
0,8401	43,66	194,20	1085,5	78,77	1,8
	44,88	194,89	1085,3	78,78	1,9
	46,30	195,91	1085,4	78,73	1,7
	48,69	197,37	1085,4	78,74	1,8
	50,13	198,36	1085,5	78,67	1,6
0,9140	45,03	211,71	1084,7	78,98	2,4
	46,28	212,72	1084,7	78,91	2,4
	48,92	214,66	1084,8	78,83	2,0
	50,20	215,35	1084,8	78,89	2,1
0,9704	46,56	225,80	1084,7	79,02	2,5
	50,00	228,21	1084,9	79,02	2,5
1,1293	50,13	264,98	1084,8	79,22	3,0
	51,15	265,94	1084,9	79,19	2,9

Tabelle 10.

Methanol-Cyclohexan.

c_{CH_3OH}	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 20°			
0	77,8				
0,0171	147,7	69,6	0,890	520	9,1
0,0290	156,9	78,6	1,004	346	10,4
0,0679	164,2	85,1	1,075	158	11,5
0,1484	167,1	86,4	1,071	72,2	12,6
0.2539	167,2	84,5	1,022	40,3	13,7
0,7476	167,2	75,0	0,814	10,9	32,3
0,8387	166,9	73,0	0,767	9,2	47,8
0,9230	157,7	62,3	0,652	7,1	85,8
0.9695	133,9	37,6	0,389	4,0	127,5
1	97,0				
		t = 30°			
0	121,8				
0,0171	231,2	108,7	0,887	519	9,0
0,0290	248,4	125,6	1,021	352	10,5

c_{CH_3OH}	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
0,0679	264,5	139,9	1,123	165	12,0
0,1484	271,0	143,1	1,119	75,4	13,1
0,2539	271,2	138,9	1,050	41,4	14,1
0,7476	271,0	118,4	0,776	10,4	30,7
0,8387	270,1	113,7	0,727	8,7	45,1
0,9230	253,4	93,1	0,586	6,4	77,1
0,9695	217,9	56,1	0,347	3,6	113,7
1	163,0				
		t = 40°			
0	185,2				
0,0171	343,6	157,2	0,842	492	8,6
0,0290	377,6	187,3	1,000	344	10,3
0,0679	406,4	216,1	1,135	167	12,2
0,1484	420,8	224,4	1,142	77,0	13,4
0,2539	424,2	219,9	1,076	42,4	14,4
0,7476	423,8	182,3	0,755	10,1	29,9
0,8387	419,9	171,5	0,690	8,2	42,8
0,9230	393,9	139,4	0,547	5,9	72,0
0,9695	340,9	82,7	0,320	3,3	104,9
1	260,5				
		t = 45,8°			
0	—				
0,0171	421,9				
0,0290	472,9				
0,0679	513,9				
0,1484	536,0				
0,2539	541,4				
0,7476	541,7				
0,8387	536,1				
0,9230	502,4				
0,9695	437,8				
1	—				

Tabelle 11.

Methanol-Benzol.

[π-Werte G. C. Schmidt, Z. phys. Ch. (A) 121, 221 (1926)]

c_{CH_3OH}	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 20°			
0	76,7				
0,1	106	26,5	0,34	33	3,7
0,2	128	48	0,60	30	7,5
0,3	138,5	56	0,68	23	9,8
0,4	143	59	0,70	18	12

Sämtliche $\Delta\Pi_0$-Werte sind zur Vermeidung der vielen Kommastellen mit dem Faktor 10 multipliziert.

c_{CH_3OH}	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 20°			
0,5	145	59	0,69	14	14
0,6	145	57	0,65	11	16
0,7	144	54,5	0,61	8,7	20
0,8	141	50	0,55	6,8	27
0,9	124	31	0,33	3,7	33
1	95				
		t = 30°			
0	122				
0,1	167	41	0,33	33	3,7
0,2	209	79	0,61	30	7,6
0,3	221,5	87	0,65	22	9,2
0,4	227	89	0,64	16	10,7
0,5	230	88	0,62	12	12
0,6	231	85	0,58	8,7	15
0,7	229	79	0,53	7,5	18
0,8	227	73	0,47	5,9	24
0,9	207	49	0,31	3,4	31
1	162,5				
		t = 40°			
0	186				
0,1	270	77	0,40	40	4,4
0,2	335	135	0,67	34	8,4
0,3	354	147	0,71	24	10,1
0,4	360	146	0,68	17	11,3
0,5	363	141	0,64	13	13
0,6	365	136	0,59	9,9	15
0,7	362	126	0,54	7,6	18
0,8	350	107	0,44	5,5	22
0,9	319	69	0,28	3,1	28
1	257				

Tabelle 12.

Äthanol-Cyclohexan.

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 20°			
0	77,8				
0,0155	103,3	26,0	0,336	217	3,5
0,0406	107,4	31,0	0,406	100	4,2
0,0881	108,2	33,4	0,446	50,6	4,9
0,1474	108,9	36,1	0,495	33,6	5,8
0,4370	109,3	46,3	0,735	16,8	13,1
0,6404	108,0	51,8	0,921	14,4	25,6
0,7983	100,9	50,0	0,982	12,3	48,7
0,9177	81,0	34,1	0,728	7,9	88,4
1	44,1				

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 30°			
0	121,8				
0,0155	167,5	46,4	0,383	247	3,9
0,0406	172,9	52,7	0,438	108	4,6
0,0881	175,2	57,3	0,486	55,1	5,3
0,1474	176,5	61,6	0,534	36,2	6,3
0,4370	177,8	75,3	0,734	16,8	13,1
0,6404	175,5	81,7	0,871	13,6	24,2
0,7983	164,2	77,4	0,890	11,2	44,1
0,9177	133,8	52,2	0,640	7,0	77,7
1	78,0				
		t = 40°			
0	185,2				
0,0155	251,0	66,6	0,361	233	3,7
0,0406	270,2	87,1	0,476	117	5,0
0,0881	274,3	93,7	0,519	58,9	5,7
0,1474	276,6	99,0	0,557	37,8	6,5
0,4370	279,6	117,0	0,720	16,5	12,8
0,6404	276,0	123,7	0,812	12,7	22,6
0,7983	259,3	115,1	0,798	10,0	39,6
0,9177	214,4	76,4	0,554	6,0	67,3
1	133,8				

Tabelle 13.

Äthanol-n.Hexan.

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{14}}$
		t = 20°			
0	124,0				
0,0104	149,8	26,6	0,216	208	2,2
0,0193	153,6	31,1	0,254	132	2,6
0,0810	156,5	39,1	0,333	41,1	3,6
0,3451	156,9	60,5	0,627	18,2	9,6
0,6492	152,1	80,0	1,109	17,1	31,6
0,8751	125,4	71,3	1,318	15,1	105,5
0,9728	74,0	26,7	0,576	5,9	212
1	44,1				
		t = 30°			
0	191,2				
0,0104	229,8	39,7	0,209	201	2,1
0,0193	237,3	48,3	0,256	133	2,6
0,0810	246,7	64,9	0,357	44,1	3,9
0,3451	248,0	95,9	0,631	18,3	9,6
0,6492	241,1	123,4	1,048	16,1	29,8
0,8751	199,4	107,2	1,163	13,3	93,1
0,9728	122,1	41,0	0,506	5,2	186,0
1	78,0				

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{14}}$
		t = 40°			
0	284,5				
0,0104	337,2	54,4	0,192	185	1,9
0,0193	352,4	70,8	0,251	130	2,6
0,0810	374,1	102,1	0,375	46,3	4,1
0,3452	380,2	147,7	0,635	18,4	9,7
0,6492	369,3	182,6	0,978	15,1	27,9
0,8751	307,5	155,0	1,017	11,6	81,4
0,9728	196,0	57,1	0,414	4,3	152,5
1	133,8				

Tabelle 14.
Äthanol-Benzol.

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 20°			
0	75,2				
0,048	95,0	22,3	0,307	39,4	3,3
0,2064	97,0	28,2	0,410	19,9	5,2
0,351	97,6	33,3	0,518	14,8	7,9
0,4969	96,1	36,4	0,610	12,3	12,2
0,5604	95,6	37,8	0,653	11,7	14,9
0,7262	88,9	36,3	0,690	9,5	25,2
0,8338	78,5	29,2	0,592	7,1	35,6
0,9423	62,1	16,2	0,353	3,7	61,1
1	44,1				
		t = 30°			
0	119,2				
0,048	152,6	36,6	0,316	40,4	3,4
0,2064	158,2	47,5	0,429	20,8	5,4
0,351	158,8	54,1	0,517	14,7	8,0
0,4969	157,4	58,7	0,594	12,0	11,8
0,5604	155,9	59,8	0,622	10,9	14,1
0,7262	146,3	57,0	0,638	8,8	23,4
0,8338	130,9	46,1	0,543	6,5	32,7
0,9423	104,7	24,2	0,301	3,2	52,1
1	78,0				
		t = 40°			
0	182,1				
0,048	236,4	58,1	0,326	41,8	3,5
0,2064	248,2	76,1	0,442	21,4	5,6
0,351	250,3	85,1	0,515	14,7	7,9
0,4969	248,7	90,6	0,573	11,5	11,3
0,5604	246,7	91,6	0,591	10,5	13,4
0,7262	232,4	85,3	0,579	8,0	21,2
0,8338	211,2	69,3	0,488	5,9	29,4
0,9423	171,5	34,9	0,255	2,7	44,2
1	133,8				

Tabelle 15.

Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff.

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{CCl_4}$
		t = 20°			
0	93,0				
0,0308	109,6	18,1	0,198	64,3	2,0
0,1142	112,7	25,3	0,289	25,3	3,3
0,2536	113,4	32,8	0,407	16,0	4,6
1	44,1				
		t = 30°			
0	142,0				
0,0308	174,0	34,0	0,243	78,8	2,5
0,1142	181,0	46,3	0,344	30,1	3,9
0,2536	183,0	57,2	0,455	17,9	6,1
1	78,0				
		t = 40°			
0	214,0				
0,0308	265,3	53,8	0,254	82,4	2,6
0,1142	279,9	75,0	0,366	32,0	4,1
0,2536	284,9	91,3	0,471	18,6	6,3
1	133,8				

Tabelle 16.

Äthanol-Schwefelkohlenstoff.

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{CS_2}$
		t = 20°			
0	294,5				
0,0055	316,1	23,0	0,078	143	0,8
0,0123	319,6	28,2	0,097	78,6	1,0
0,0750	324,0	48,3	0,175	23,3	1,9
1	44,1				
		t = 30°			
0	435				
0,0055	459,6	26,6	0,061	111,6	0,6
0,0123	469,3	39,2	0,091	74,2	0,9
0,0750	479,5	71,2	0,174	23,4	1,3
1	78,0				

Tabelle 17.

Äthanol-Äthyläther.

[π-Werte, s. Desmaroux, Tab. Landolt-Börnstein]

$c_{C_2H_5OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_2H_5OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_4H_{10}O}$
		t = 20°			
0	443				
0,109	416,3	16,7	0,042	3,9	0,5
0,203	396,6	34,6	0,096	4,7	1,2
0,263	382,4	44,3	0,131	5,0	1,8
0,470	344,8	113,7	0,453	9,6	8,5
0,640	291,6	108,3	0,591	9,2	16,4
0,800	215,2	91,3	0,737	9,2	36,8
0,900	142,8	58,8	0,700	7,8	70,0
1	44,1				

Tabelle 18.

n.Propanol-Benzol.

[π-Werte s. G. C. Schmidt, Z. phys. Ch. (A) 121, 221 (1926)]

$c_{C_3H_7OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_3H_7OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 20°			
0	74,9				
0,1	79,1	10,2	0,148	14,8	1,7
0,2	81,1	18,2	0,289	14,4	3,6
0,3	80,8	23,9	0,420	14,0	6,0
0,4	78,0	27,1	0,532	13,4	8,9
0,5	75,1	30,1	0,668	13,4	13,4
0,6	72,2	34,3	0,905	15,0	22,6
0,7	65,5	32,5	0,984	14,1	32,8
0,8	56,8	30,8	1,184	14,8	59,2
0,9	42,2	21,2	1,009	11,2	100
1	15,0				
		t = 30°			
0	116,0				
0,1	126,2	19,0	0,177	17,7	2,0
0,2	128,3	29,9	0,304	15,2	3,8
0,3	127,8	37,6	0,420	14,0	6,0
0,4	124,5	43,7	0,540	13,5	9,0
0,5	119,2	47,2	0,656	13,1	13,1
0,6	114,5	51,2	0,809	13,5	20,2
0,7	106,3	51,8	0,950	13,5	31,7
0,8	92,6	46,9	1,026	12,8	51,3
0,9	69,5	32,6	0,883	9,8	88,3
1	28,5				

$c_{C_3H_7OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\pi_0^{C_3H_7OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 40°			
0	180,5				
0,1	198	30	0,18	18	2,0
0,2	203	48	0,31	16	3,9
0,3	202	60	0,42	14	6,0
0,4	196	66	0,51	13	8,5
0,5	188	72	0,62	12	12
0,6	178,5	75	0,73	12	18
0,7	166	75	0,83	12	28
0,8	149	71	0,91	11	46
0,9	121	56	0,86	9,6	86
1	52,0				

Tabelle 19.

Isopropanol-n.Hexan.

$c_{i\text{-}C_3H_7OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{i\text{-}C_3H_7OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{14}}$
		t = 20°			
0	124,0				
0,0308	140,5	19,3	0,159	51,6	1,6
0,0951	140,6	25,3	0,219	23,0	2,4
0,3708	139,1	49,0	0,544	14,7	8,6
0,5921	131,6	61,8	0,885	14,9	21,7
0,7817	115,7	63,2	1,203	15,3	55,1
0,9309	74,0	35,1	0,902	9,7	130,4
1	32,5				
		t = 30°			
0	191,2				
0,0308	217,7	30,6	0,163	52,9	1,7
0,0951	221,0	42,3	0,237	24,9	2,6
0,3708	220,4	78,0	0,548	14,8	8,7
0,5921	208,1	94,9	0,838	14,2	20,5
0,7817	182,6	94,4	1,070	13,7	49,0
0,9309	120,7	48,0	0,660	7,1	95,5
1	59,5				
		t = 40°			
0	284,5				
0,0308	326,3	47,4	0,170	55,2	1,8
0,0951	334,5	67,1	0,251	26,3	2,8
0,3708	335,4	117,5	0,539	14,5	8,6
0,5921	317,7	139,6	0,783	13,2	19,2
0,7817	280,3	136,2	0,945	12,1	43,3
0,9309	192,2	74,8	0,637	6,8	92,1
1	104,9				

Tabelle 20.

Isopropanol-Benzol.

$c_{i\text{-}C_3H_7OH}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{i\text{-}C_3H_7OH}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 20°			
0	75,2				
0,0325	84,4	10,6	0,144	44,2	1,5
0,1440	87,3	18,2	0,263	18,3	3,1
0,2780	87,5	24,2	0,382	13,7	5,3
0,5822	82,8	32,5	0,646	11,1	15,5
0,7915	70,4	29,0	0,700	8,9	33,6
0.9515	46,3	11,7	0,338	3,6	69,7
1	32,5				
		t = 30°			
0	119,2				
0,0325	133,8	16,6	0,141	43,6	1,5
0,1440	140,8	30,2	0,273	19,0	3,2
0,2780	142,0	39,4	0,384	13,8	5,3
0,5822	134,7	50,3	0,596	10,2	14,3
0,7915	116,1	44,2	0,615	7,8	29,5
0,9515	80,1	17,7	0,284	3,0	58,5
1	59,5				
		t = 40°			
0	182,1				
0,0325	204,7	25,1	0,140	43,0	1,4
0,1440	219,3	48,3	0,282	19,6	3,3
0,2780	222,1	61,4	0,382	13,7	5,3
0,5822	212,9	75,7	0,552	9,5	13,2
0,7915	185,8	64,8	0,536	6,7	25,7
0,9515	133,3	24,7	0,227	2,4	46,9
1	104,9				

Tabelle 21.

Aceton-Cyclohexan.

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 20°			
0	77,8				
0,0551	147,9	64,2	0,768	139,3	8,1
0,0970	166,9	78,8	0,896	92,3	9,9
0,2022	193,2	93,9	0,946	46,8	11,9
0,4417	206,7	82,0	0,658	14,9	11,9
0,6868	211,4	60,6	0,402	5,8	12,8
0,8544	209,3	40,8	0,241	2,8	16,6
0,9374	200,6	23,3	0,131	1,4	21,0
1	184,0				

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 30°			
0	121,8				
0,0551	219,1	89,0	0,681	123,5	7,2
0,0970	249,2	111,9	0,814	83,9	9,0
0,2022	289,8	135,4	0,876	43,3	11,0
0,4417	313,2	120,2	0,622	14,1	11,1
0,6868	322,1	89,4	0,384	5,6	12,3
0,8544	319,2	59,5	0,229	2,7	15,7
0,9374	306,7	33,6	0,123	1,3	19,7
1	283,2				
		t = 40°			
0	185,2				
0,0551	313,3	115,0	0,579	105,1	6,1
0,0970	357,6	149,4	0,718	74,0	8,0
0,2022	421,2	187,8	0,804	39,7	10,1
0,4417	460,6	170,1	0,586	13,3	10,5
0,6868	475,0	126,1	0,361	5,3	11,5
0,8544	451,6	62,7	0,161	1,9	13,0
0,9374	453,0	44,3	0,108	1,2	17,3
1	423,6				

Tabelle 22.

Aceton-Benzol.

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$
		t = 20°			
0	75,2				
0,0232	84,8	7,7	0,091	39,3	0,9
0,0967	99,9	14,2	0,166	17,2	1,8
0,2036	115,9	18,6	0,191	9,4	2,4
0,4549	142,0	17,3	0,139	3,1	2,5
0,7971	168,9	6,9	0,044	0,5	2,2
0,9183	179,9	4,8	0,027	0,03	3,3
1	184,0				
		t = 30°			
0	119,2				
0,0232	132,6	9,6	0,078	33,7	0,8
0,0967	156,0	21,0	0,155	16,0	1,7
0,2036	180,4	27,8	0,183	9,0	2,3
0,4549	220,9	27,0	0,140	3,1	2,6
0,7971	262,6	12,7	0,051	0,6	2,5
0,9183	276,7	6,9	0,026	0,03	3,1
1	283,2				
		t = 40°			
0	182,1				
0,0232	201,6	13,9	0,074	32,0	0,76
0,0967	236,0	30,5	0,148	15,3	1,6
0,2036	271,9	40,7	0,176	4,3	2,2
0,4549	331,4	39,4	0,135	2,9	2,5
0,7911	392,3	17,7	0,047	0,6	2,3
0,9183	412,0	8,2	0,020	0,02	2,4
1	423,6				

Tabelle 23.

Aceton-Schwefelkohlenstoff.

[π-Werte, s. G. C. Schmidt]

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{CS_2}$
		t = 20°			
0	294,5				
0,1	353	70	0,25	25	2,7
0,2	371	99	0,36	18	4,6
0,3	381	120	0,46	15	6,6
0,4	382	133	0,53	14	8,9
0,5	378	140	0,59	12	12
0,6	367	141	0,62	10	16
0,7	349	134	0,62	8,9	24
0,8	325	122	0,60	7,5	30
0,9	286	94	0,49	5,4	49
1	180,5				
		t = 30°			
0	435				
0,1	530	110	0,262	26,2	2,9
0,2	551	146	0,360	18,0	4,5
0,3	565	176	0,452	15,0	6,5
0,4	566	192	0,513	12,8	8,6
0,5	558	199	0,554	11,0	11,1
0,6	540	196	0,571	9,5	14,3
0,7	513	185	0,564	8,1	18,8
0,8	476	163	0,521	6,5	26,1
0,9	418	120	0,403	4,5	40,3
1	282,5				

Tabelle 24.

Aceton-Chloroform.

[π-Werte, s. G. C. Schmidt]

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{CHCl_3}$
		t = 20°			
0	160				
0,1	152	10	0,06	6,2	0,7
0,2	147	17	0,10	5,2	1,3
0,3	138,5	28	0,17	5,6	2,4
0,4	135	35	0,20	4,9	3,3
0,5	133,5	37	0,22	4,3	4,3
0,6	141	32	0,19	3,4	4,6
0,7	150	25	0,14	2,0	4,8
0,8	160	17	0,096	1,2	4,8
0,9	170	9	0,05	0,6	5,0
1	181				

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{CHCl_3}$
		t = 30°			
0	253				
0,1	243	13	0,05	5,1	0,6
0,2	232	27	0,10	5,2	1,3
0,3	222	40	0,15	5,1	2,2
0,4	213	52	0,20	4,9	3,3
0,5	209	59	0,22	4,4	4,4
0,6	221	50	0,18	3,1	4,6
0,7	237	37	0,14	1,9	4,5
0,8	252	25	0,09	1,1	4,5
0,9	266	14	0,05	0,6	5,0
1	283				
		t = 40°			
0	368				
0,1	352	21	0,06	5,6	0,6
0,2	342	37	0,10	4,9	1,2
0,3	328	56	0,15	4,8	2,1
0,4	321	68	0,18	4,4	2,9
0,5	320	74	0,19	3,8	3,8
0,6	329	71	0,18	3,0	4,5
0,7	352	53	0,13	1,9	4,4
0,8	376	34	0,08	1,0	4,2
0,9	402	13	0,03	0,3	3,1
1	420,5				

Tabelle 25.

Aceton-Äther.

[π-Werte, A. Schulze, Z. phys. Ch. (A) 97, 412 (1921)]

$c_{CH_3COCH_3}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{CH_3COCH_3}$	$\Delta\Pi_0^{C_4H_{10}O}$
		t = 20°			
0	436,8				
0,2	398,4	12,0	0,031	1,6	0,4
0,4	356,5	20,4	0,061	1,5	1,0
0,5	333,2	22,3	0,072	1,4	1,4
0,6	308,4	22,8	0,080	1,3	2,0
0,8	254,3	19,0	0,081	1,0	4,1
1	184,9				

Tabelle 26.

n.Hexan-Cyclohexan.

$c_{C_6H_{14}}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{14}}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 20°			
0	77,8				
0,2649	97,5	7,5	0,083	3,1	1,1
0,4963	108,8	8,1	0,080	1,6	1,6
0,7620	119,6	6,6	0,058	0,8	2,4
1	124,0				
		t = 30°			
0	121,8				
0,2649	147,0	6,8	0,049	1,9	0,7
0,4963	167,5	11,5	0,072	1,5	1,4
0,7620	184,3	9,6	0,055	0,7	2,3
1	191,2				
		t = 40°			
0	185,2				
0,2649	222,2	10,7	0,050	1,9	0,7
0,4963	249,7	15,2	0,065	1,3	1,3
0,7620	273,0	12,1	0,046	0,6	1,9
1	284,5				

Tabelle 27.

Benzol-Cyclohexan.

$c_{C_6H_6}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 20°			
0	77,8				
0,1215	85,9	8,5	0,109	9,0	1,2
0,2480	91,0	13,9	0,179	7,2	2,4
0,4115	93,7	16,9	0,220	5,4	3,8
0,7200	88,6	12,7	0,167	2,3	7,2
0,9317	80,9	5,6	0,074	0,8	10,8
1	75,2				
		t = 30°			
0	121,8				
0,1215	133,3	11,8	0,097	8,0	1,1
0,2480	138,7	17,6	0,145	5,8	1,9
0,4115	144,9	24,2	0,200	4,8	3,4
0,7200	137,9	18,0	0,149	2,1	5,4
0,9317	128,0	8,6	0,072	0,7	10,6
1	119,2				

$c_{C_6H_6}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{12}}$
		t = 40°			
0	185,2				
0,1215	198,1	13,3	0,072	5,9	0,8
0,2480	208,5	24,0	0,130	5,3	1,7
0,4115	216,8	32,9	0,179	4,3	3,0
0,7200	208,8	25,8	0,141	1,9	5,0
0,9317	193,1	10,8	0,059	0,6	10,3
1	182,1				
		t = 45°			
0	232,1				
0,1215	240,9	8,9	0,038	4,1	0,4
0,2480	251,5	19,6	0,085	3,4	1,1
0,4115	262,5	30,7	0,133	3,2	2,3
0,7200	253,6	22,1	0,096	1,3	3,4
0,9317	234,0	12,7	0,058	0,6	10,0
1	231,2				

Tabelle 28.

Benzol-n.Hexan.

$c_{C_6H_6}$	π	$\Delta\pi$	$\Delta\pi_0$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_6}$	$\Delta\Pi_0^{C_6H_{14}}$
		t = 20°			
0	124,0				
0,1006	129,6	10,5	0,088	8,7	1,0
0,3494	125,7	18,7	0,175	5,0	2,7
0,5228	119,7	21,2	0,215	4,1	4,5
0,6649	113,7	22,1	0,241	3,6	7,2
0,8437	100,5	17,7	0,213	2,5	13,6
1	75,2				
		t = 30°			
0	191,2				
0,1006	199,8	15,8	0,086	8,5	1,0
0,3494	193,3	27,3	0,164	4,7	2,5
0,5228	184,2	30,7	0,200	3,8	4,2
0,6649	175,2	31,8	0,221	3,3	6,6
0,8437	154,8	24,3	0,186	2,2	11,9
1	119,2				
		t = 40°			
0	284,5				
0,1006	294,8	20,6	0,075	7,5	0,8
0,3494	286,2	37,5	0,150	4,3	2,3
0,5228	273,3	42,3	0,183	3,5	3,8
0,6649	260,1	43,7	0,202	3,0	6,0
0,8437	231,9	33,8	0,171	2,0	10,9
1	182,1				

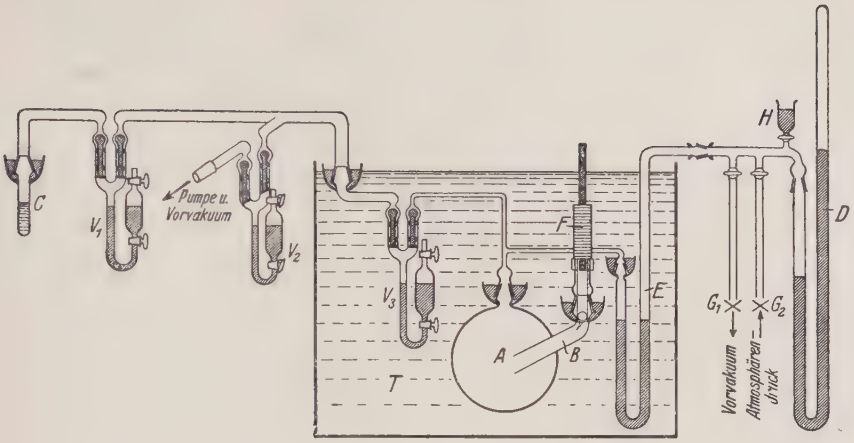

Abb. 1.

Apparatur zur Messung der Gas- und Dampfdrucke. *A* Dampfraum (auswechselbarer Kolben), *B* Einfüllansatz (vgl. Fig. 1 a), *C* Vorratsgefäß, *D* *Hg*-Manometer zur Druckablesung, *E* Kompensationsmanometer (*Hg*), *F* Magnetspule, G_1 und G_2 Nadelventile, *H* *Hg*-Vorratsgefäß zur Füllung des Manometers *D*; V_1, V_2 und V_3 STOCKsche Quecksilberventile, *T* Thermostat.

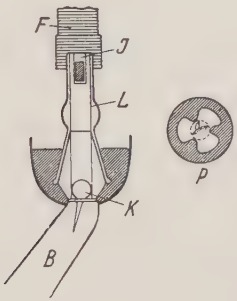

Abb. 1 a.

Einfüllansatz. *F* Magnetspule, *K* Glaskugel mit eingeschmolzener Flüssigkeit, *J* Glaskörper mit eingeschmolzenem Eisenkern, *L* Führungsglas für den herabfallenden Körper *J*, *P* Glassporne (Aufsicht: a = Mindestdurchmesser der zu zertrümmernden Glaskugel [$\approx$ 1·5 cm]).

Die Abb. 1, 1a, 4, 9 u. 10 sind entnommen aus Z. phys. Ch. (B) 39, 101 (1938). Ich danke dem Verlag für die Überlassung der Druckstöcke.

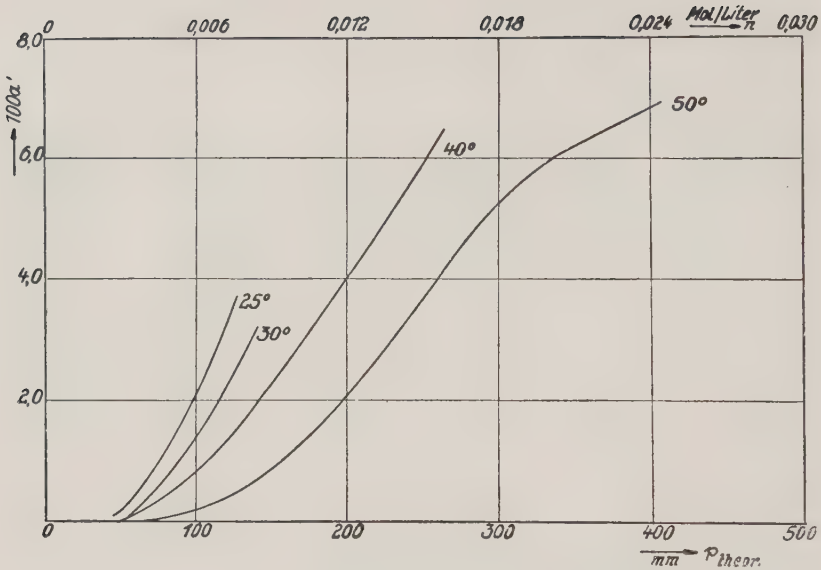

Abb. 2.
Druckabhängigkeit der Assoziation von Methanoldampf bei 25°, 30°, 40° u. 50° C.

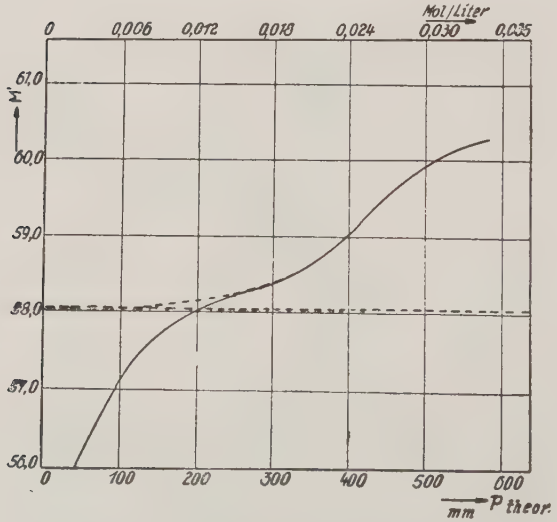

Abb. 3.
Druckabhängigkeit des scheinbaren Molekulargewichts von Acetondampf bei 50° C.

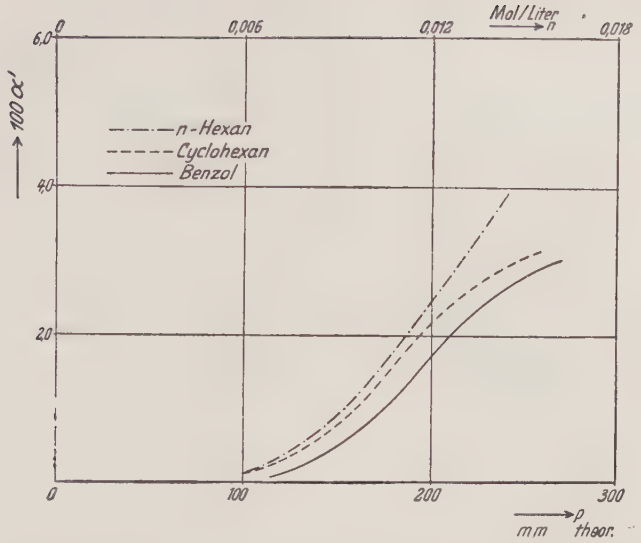

Abb. 4.

Druckabhängigkeit der Assoziation von Hexan, Cyclohexan und Benzol bei 50° C.

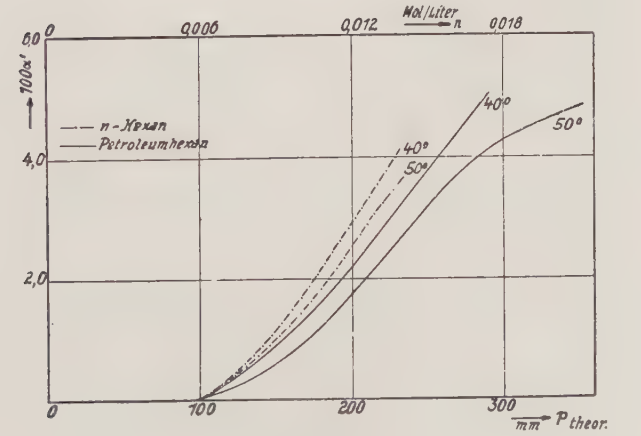

Abb. 5.

Druckabhängigkeit der Assoziation von n-Hexan und Petroleumhexan bei 40° u. 50° C.

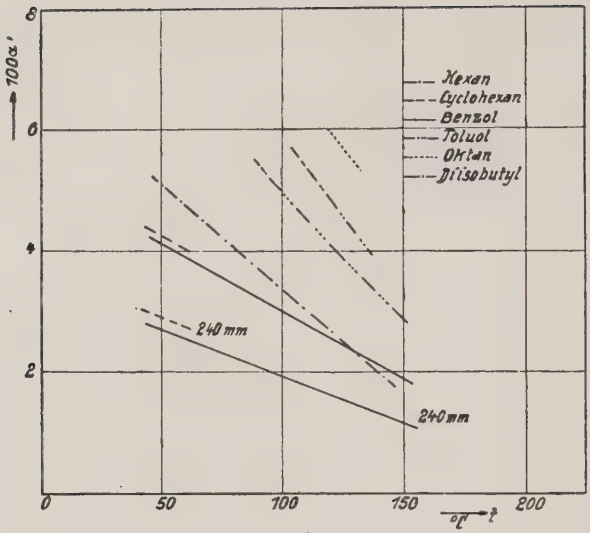

Abb. 6.
Temperaturabhängigkeit der Assoziation von dipollosen Gasen bei 240 und 400 mm.

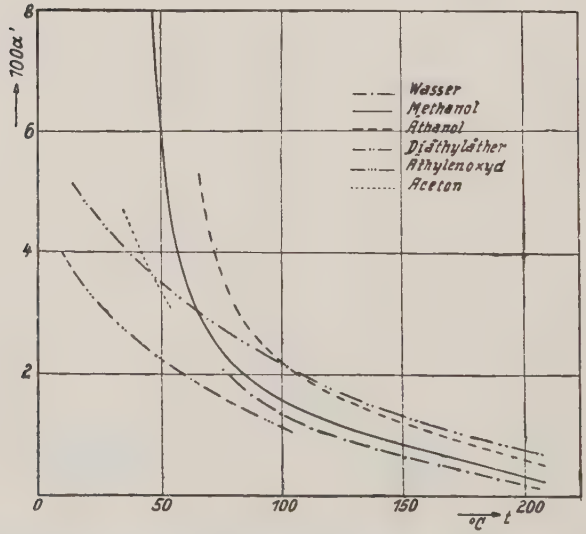

Abb. 7.
Temperaturabhängigkeit der Assoziation von Dipolgasen bei 400 mm.

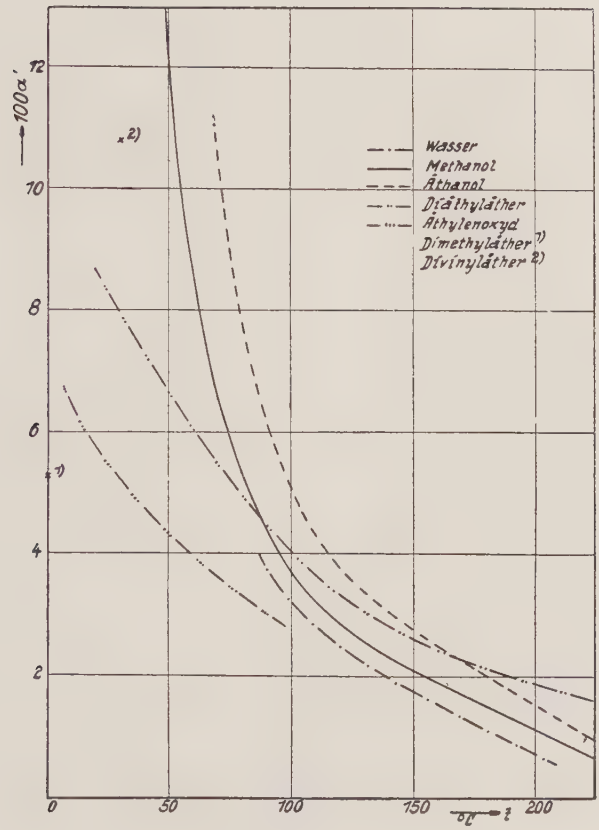

Abb. 8.

Temperaturabhängigkeit der Assoziation von Dipolgasen bei 760 mm.

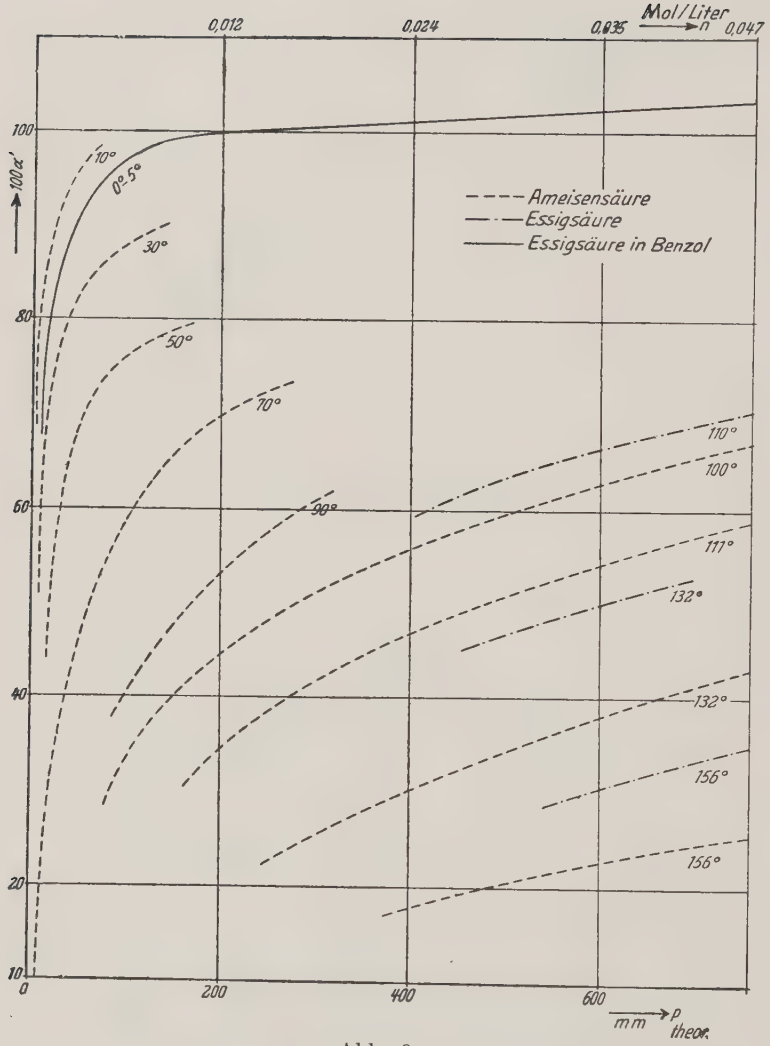

Abb. 9.

Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Ameisensäure und Essigsäure im Gas und in der verdünnten Lösung (kryoskopische Messung).

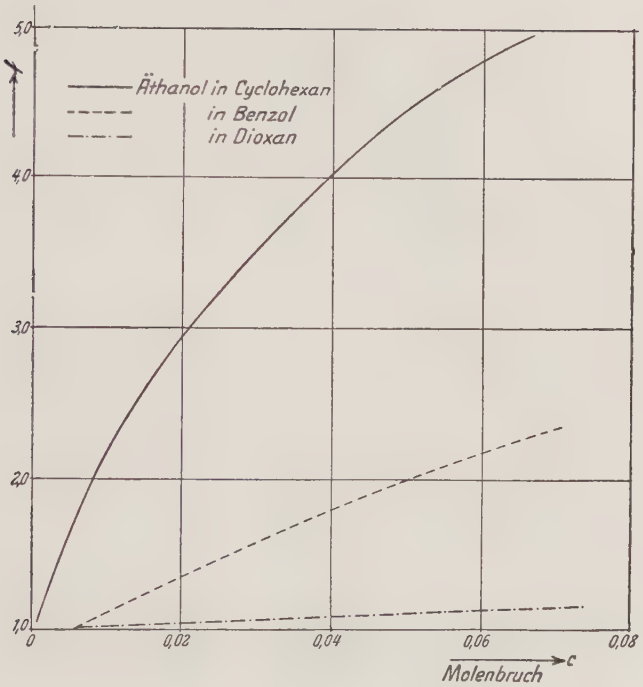

Abb. 10.

Assoziationsfaktoren von Äthanol (bei etwa 5° C in Cyclohexan und Benzol, bei etwa 10° C in Dioxan).

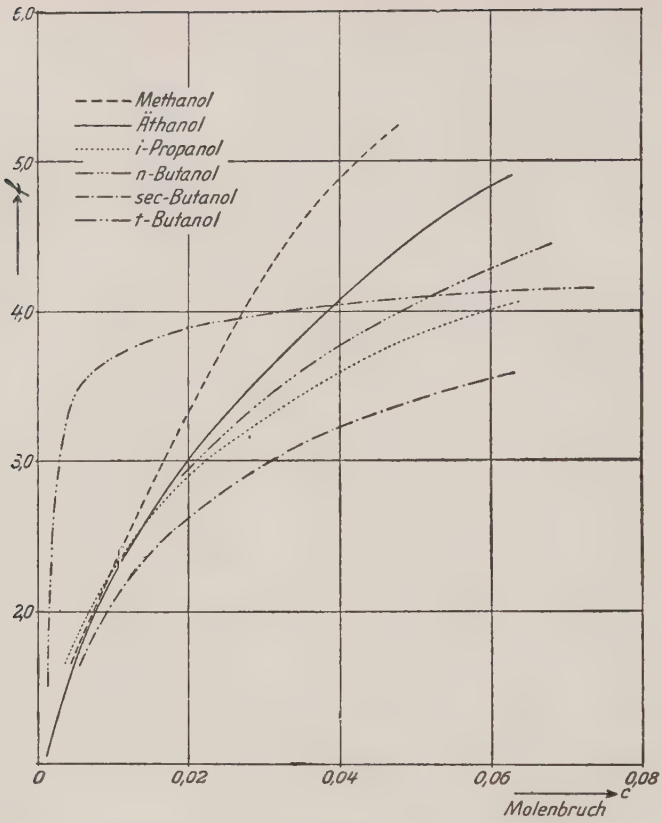

Abb. 11.
Assoziationsfaktoren von Alkoholen in Cyclohexan (bei etwa 5° C).

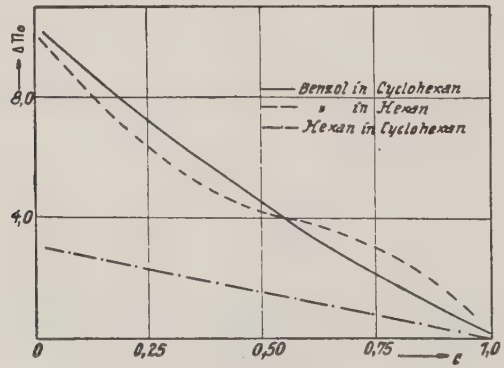

Abb. 12.
Konzentrationsabhängigkeit der molaren Dampfdruckabweichung bei dipollosen Gemischen bei 20° C.

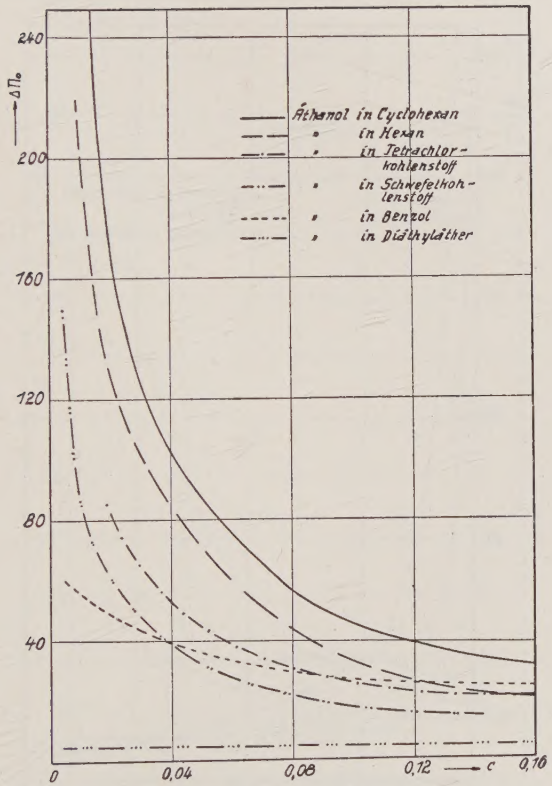

Abb. 13.

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Dampfdruckabweichung von Äthanol in verschiedenen Mischungspartnern bei 20° C.

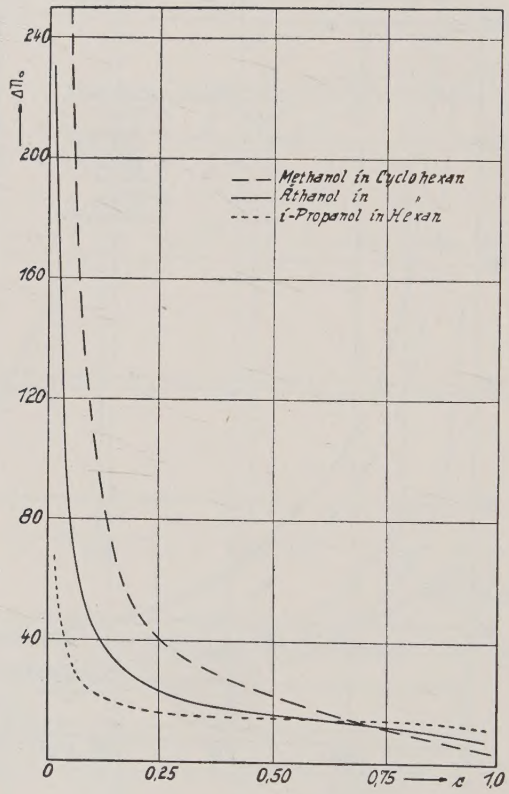

Abb. 14.

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Dampfdruckabweichung von Aceton in verschiedenen Mischungspartnern bei 20° C.

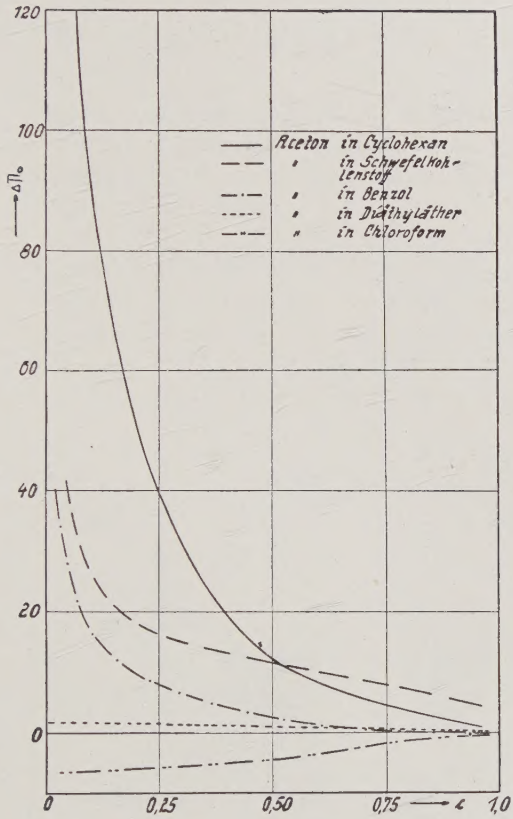

Abb. 15.

Konzentrationsabhängigkeit d. molaren Dampfdruckabweichung v. Alkoholen in Hexan oder Cyclohexan bei 20° C.

Lebenslauf.

Am 18. Dezember 1912 wurde ich, Erwin Steurer, in Kiel geboren, als Sohn des Ingenieurs Hermann Steurer und seiner Ehefrau Betty, geb. Hensolt. Von 1919 bis 1931 besuchte ich die Oberrealschule am Königsweg in Kiel, die ich Ostern 1931 nach mit „gut" bestandener Reifeprüfung verließ. Ich studierte dann an der Universität Kiel Chemie, Physik und Geologie bzw. Mineralogie. Im Frühjahr 1933 bestand ich das erste, im Frühjahr 1935 das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Im Sommersemester 1936 folgte ich meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf nach Würzburg, um hier meine in Kiel begonnene phys.-chem. Doktorarbeit zum Abschluß zu bringen.

Meine akademischen Lehrer waren:

in physikalischer Chemie:	Prof. Dr. K. L. Wolf
in Physik:	Prof. Dr. Zahn
	Prof. Dr. Freiherr Rausch von Traubenberg
in Chemie:	Prof. Dr. Diels
	Prof. Dr. Alder
	Prof. Dr. Mumm
in Geologie:	Prof. Dr. Wurm
	Prof. Dr. Wetzel
	Prof. Dr. Leonhardt